NGUYỄN TINH DUNG

HÓA HỌC PHÂN TÍCH

PHẦN III

CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN TINH DUNG

HOÁ HỌC PHÂN TÍCH

PHẦN III

CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HOÁ HỌC

(Tái bản lần thứ ba)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Lời nói đầu

Cuốn sách này được biên soạn lần đầu tiên năm 1981[1]. Về cơ bản nội dung của sách phù hợp với chương trình giảng dạy hiện hành tại các trường Đại học Sư phạm. Trong lần xuất bản này chúng tôi có sửa đổi, bổ sung các nội dung sau đây :

1. Chương VIII trong[1] "Phản ứng tạo kết tủa trong phân tích định lượng" được bỏ đi, vì nội dung chủ yếu của chương này đã được xét đến trong chương V, phần lí thuyết cân bằng ion[2].

2. Đưa chương "Phương pháp phân tích khối lượng" lên trước các phương pháp phân tích thể tích nhằm vận dụng ngay các kiến thức về đo khối lượng đã trình bày trước đó.

3. Lược bỏ phần thao tác cân (cân theo phương pháp dao động và cách kiểm tra quả cân).

---

(1) Nguyễn Tinh Dung, Hóa học phân tích, Phần III, Các phương pháp định lượng hóa học, NXBGD, Hà Nội, 1981

(2) Nguyễn Tinh Dung, Hóa học phân tích, Cân bằng ion trong dung dịch, NXBGD, Hà Nội, 2000

4. Mở rộng thêm phần "Sai số trong phân tích định lượng", trong đó có đưa thêm một số nội dung (đánh giá sai số trong các phép đo gián tiếp, loại bỏ sai số thô, số có nghĩa).

5. Song song với việc sử dụng quy tắc đương lượng, chúng tôi sử dụng rộng rãi định luật hợp thức.

6. Bổ sung một số bài thực hành về phân tích định lượng.

7. Cuối mỗi chương có đưa một số câu hỏi và bài tập cơ bản để giúp người học vận dụng kiến thức. Các bài tập nâng cao bạn đọc có thể tìm trong các sách bài tập[1].

Hi vọng sách đáp ứng được yêu cầu làm tài liệu học tập cho sinh viên các trường Đại học Sư phạm, làm tài liệu tham khảo cho sinh viên các trường Đại học khác có học hóa học và giáo viên, học sinh các trường Cao đẳng Sư phạm, Trung học phổ thông.

Hà Nội 5/2000

Tác giả

Lời cám ơn

Trong lần tái bản thứ nhất này chúng tôi xin cảm ơn tiến sĩ Đào Thị Phương Điệp, bộ môn Hóa phân tích ĐHSP Hà Nội đã góp nhiều ý kiến và giúp hoàn thành chỉnh lí tái bản.

Hà Nội 10/2001

Tác giả

(1) Nguyễn Tinh Dung, Bài tập hóa học phân tích, NXBGD, Hà Nội, 1982

Chương 1

ĐỐI TƯỢNG, NHIỆM VỤ CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

§1.1. VỊ TRÍ CHỨC NĂNG CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phân tích định lượng có nhiệm vụ xác định thành phần định lượng của các cấu tử có trong đối tượng phân tích (thường là đánh giá lượng tương đối theo %). Các cấu tử ở đây có thể là các nguyên tố (cần hoặc không cần xét đến trạng thái kết hợp hoặc trạng thái oxi hóa – khử ở trong chất phân tích, các gốc hoặc các nhóm chức (trong phân tích hữu cơ), các hợp chất hoặc có thể là các pha (đơn chất hay hợp chất).

Có thể nói phần chủ yếu của hóa phân tích là phân tích định lượng. Tuy vậy, trước khi tiến hành phân tích định lượng, nhất thiết phải biết thành phần định tính của đối tượng phân tích. Thông thường, có thể biết chắc thành phần định tính của chất dựa vào nguồn lấy mẫu phân tích (ví dụ, một loại hợp kim nào đấy, hoặc một loại quặng xác định...), vì vậy có thể tiến hành định lượng trực tiếp. Đối với các đối tượng phân tích lạ thì bắt buộc phải xác định định tính trước khi tiến hành định lượng. Mặt khác, cũng cần thấy rằng những kết quả phân tích định tính ở một mức độ nào đó mang màu sắc định lượng và có thể định hướng cho người phân tích đề ra những quy trình định lượng hợp lí. Ví dụ, cường độ màu của phức chất tạo thành, lượng kết tủa tách ra, cường độ vạch quang phổ

trên kính ảnh v.v... đều ít nhiều cho ta biết hàm lượng các cấu tử có trong đối tượng phân tích là nhiều, ít hay chỉ là vết. Những kết quả phân tích định tính cũng cung cấp những thông báo cần thiết về các nguyên tố phụ có thể có mặt trong chất phân tích làm cản trở việc định lượng cấu tử chính và giúp ta chọn quy trình phân tích thích hợp.

Phân tích định lượng đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của khoa học, kĩ thuật và sản xuất. Nói chung, việc xây dựng các định luật cơ bản của hóa học đều dựa trên những kết quả của phân tích định lượng. Có thể nói phân tích định lượng là một phương pháp nghiên cứu cho nhiều ngành khoa học khác nhau : hóa học, khoa học về Trái đất, sinh vật học, thổ nhưỡng, y học, khảo cổ học v.v. Đặc biệt, nó đóng vai trò hết sức quan trọng trong việc kiểm tra sản xuất trong công nghiệp hóa chất. Nhờ việc phân tích thường xuyên hàm lượng các cấu tử trong các nguyên liệu, các bán thành phẩm, cũng như kiểm tra chất lượng các sản phẩm mà người ta có thể điều chỉnh kịp thời các quy trình công nghệ và tránh được lãng phí có khi rất lớn trong các nhà máy, xí nghiệp.

Phân tích định lượng đóng vai trò hết sức quan trọng trong điều tra cơ bản tài nguyên (phân tích quặng, nước, đất...) phục vụ cho các mục đích kinh tế, và quốc phòng.

Do sự liên quan mật thiết giữa phân tích định lượng với sản xuất như vậy, nên cùng với sự phát triển của sản xuất, các phương pháp phân tích định lượng không ngừng được hoàn thiện để phục vụ kịp yêu cầu của sản xuất.

Trong những năm gần đây, sự mở rộng lãnh vực khám phá của con người vào sâu trong lòng đất cũng như trong vũ trụ đã đòi hỏi các nhà phân tích phải tiến hành phân tích trong những điều kiện rất đặc biệt, ở dưới áp suất rất cao, ở những nhiệt độ rất cao hoặc rất thấp, v.v...

Phân tích định lượng thường được chia ra thành phân tích vô cơ và phân tích hữu cơ. Cả hai ngành đều có thể coi là cùng dựa trên những cơ sở lí thuyết như nhau hoặc ít ra thì

cũng gần như nhau. Tuy vậy, để tiến hành phận tích vô cơ phải có những chuẩn bị trước về kiến thức vô cơ đại cương. Để tiến hành phân tích hữu cơ phải có sự chuẩn bị kiến thức về hóa hữu cơ, nhất là phân tích định tính hữu cơ. Những nguyên lí chung về hóa học phân tích được minh họa tốt bằng các ví dụ vô cơ, vì vậy trong các giáo trình cơ sở về hóa phân tích định lượng thường lấy các ví dụ về hóa vô cơ.

Đối với việc giảng dạy hóa học ở trường phổ thông, việc nắm vững các phương pháp phân tích định lượng hóa học sẽ giúp các giáo viên xây dựng đúng, chính xác và sáng tạo các bài tập hóa học mang đặc tính định lượng.

§1.2. QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH

Có thể chia những quá trình phân tích vô cơ thành những giai đoạn cơ bản sau đây :

1. Chọn mẫu đại biểu, tức là chọn một phần nhỏ chất tiêu biểu cho toàn bộ đối tượng phân tích. Ví dụ, khi tiến hành phân tích chỉ lấy độ vài phần mười gam, đại biểu cho hàng tấn vật liệu. Đây là điều khá phức tạp.

2. Chuyển chất phân tích vào dung dịch : khi tiến hành phân tích bằng phương pháp hóa học phải hòa tan hoàn toàn mẫu trong dung môi thích hợp và tiến hành phân tích trong dung dịch. Khi sử dụng một số phương pháp vật lí có thể không cần hòa tan mẫu, nhưng phải có một số động tác xử lí hóa học trước đối với mẫu.

3. Tách các cấu tử cản trở khi tiến hành phân tích cấu tử chính. Ở đây phải dùng các phương pháp hóa học, hóa lí và cả phương pháp vật lí khi cần.

4. Tiến hành phân tích

5. Tính kết quả phân tích bao gồm đánh giá kết quả và độ chính xác của kết quả phân tích.

§1.3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Có thể phân chia các phương pháp định lượng thành hai loại : các phương pháp hóa học và các phương pháp vật lí và hóa lí.

I – Các phương pháp hóa học

Các phương pháp hóa học dựa chủ yếu trên việc áp dụng các phản ứng hóa học có liên quan đến cấu tử phân tích. Sự khác nhau giữa các phương pháp hóa học là do sự khác nhau về phương pháp đo lượng thuốc thử hoặc sản phẩm tạo thành trong phản ứng. Chẳng hạn, để xác định hàm lượng của cấu tử M có trong chất phân tích người ta cho nó tác dụng với một thuốc thử R. Phản ứng hóa học xẩy ra hoàn toàn và theo quan hệ hợp thức $M + nR = MR_n$. Để xác định M có thể dùng dư thuốc thử R. Sau đó tách sản phẩm tạo thành thường ở dưới dạng kết tủa ít tan. Dựa vào khối lượng kết tủa thu được có thể tính được hàm lượng M trong chất phân tích. Phương pháp này dựa chủ yếu trên việc cân lượng sản phẩm phản ứng nên thường được gọi là *phương pháp khối lượng*.

Để xác định M cũng có thể cho một lượng chính xác thuốc thử R đủ tác dụng vừa hết với M. Thông thường người ta đo thể tích của dung dịch thuốc thử R có nồng độ chính xác đã biết, và từ đó tính được lượng cấu tử cần xác định M. Phương pháp phân tích như vậy được gọi là *phương pháp phân tích thể tích*.

Các phương pháp phân tích khối lượng và thể tích được dùng đầu tiên trong phân tích định lượng. Vì vậy, đôi khi người ta gọi các phương pháp này là các phương pháp kinh điển.

Nếu sản phẩm phản ứng là chất khí và có thể tìm được lượng của nó bằng cách đo thể tích khí ở một nhiệt độ và áp suất xác định thì ta có *phương pháp phân tích khí*.

II – Các phương pháp vật lí và hóa lí

Các phương pháp vật lí dựa trên việc đo một tính chất vật lí nào đó (ví dụ : độ hấp thụ ánh sáng, độ dẫn điện, điện thế, v.v. của đối tượng phân tích). Tính chất này là hàm của khối lượng hoặc của nồng độ cấu tử trong chất phân tích, vì vậy căn cứ vào kết quả đo có thể suy ra hàm lượng của cấu tử xác định. Ví dụ, cường độ màu của dung dịch K_2CrO_4 tỉ lệ thuận với nồng độ của chất này trong dung dịch kiềm, vì vậy có thể đo độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch này ở một bước sóng xác định để suy ra nồng độ và lượng crom có trong dung dịch.

Tuy vậy, thông thường phải sử dụng phản ứng hóa học để chuyển cấu tử phân tích thành dạng có tính chất vật lí thích hợp có thể đo được. Chẳng hạn, để định lượng mangan tồn tại trong dung dịch dưới dạng ion Mn^{2+} phải tiến hành oxi hóa ion này thành ion MnO_4^- có mầu tím đặc trưng. Bằng cách đo phổ hấp thụ của ion MnO_4^- có thể suy ra nồng độ ion Mn^{2+}. Các phương pháp thuộc loại này là các *phương pháp hóa lí*, trong đó các phản ứng hóa học đóng vai trò quan trọng.

Trừ một số ngoại lệ ra, hầu hết các phương pháp vật lí và hóa lí đều là những phương pháp đòi hỏi phải dùng máy đo (ngoài các dụng cụ thông thường như cân, buret, pipet v.v.). Vì vậy, các phương pháp này được gọi dưới tên chung là các phương pháp công cụ. Các phương pháp vật lí và hóa lí quan trọng nhất đều dựa trên sự phát và hấp thụ các bức xạ (các phương pháp quang phổ hấp thụ, phát xạ v.v.).

Ngoài hai phương pháp trên, còn có phương pháp vi sinh để định lượng các vết chất dựa trên hiệu ứng của chúng tới tốc độ phát triển của các vi sinh vật. Tuy vậy, chiều hướng này chưa phát triển mạnh.

Trong mấy chục năm gần đây các phương pháp vật lí và hóa lí đã phát triển rất mạnh mẽ. Ưu điểm của các phương pháp này là độ nhạy cao, tốc độ phân tích nhanh, dùng rất phổ biến trong các phép phân tích vết cũng như trong phân tích

hàng loạt để kiểm tra sản xuất. Mặt khác, tâm lí của mọi người làm phân tích vẫn thích đo đọc trên máy (ấn nút, bật, ngắt điện... để đọc số liệu) hơn là chỉ đơn thuần lắc, đổ, đun nóng, quan sát v.v.. Điều đó càng thúc đẩy sự mở rộng phạm vi ứng dụng của các phương pháp hóa lí và gây một tâm lí cho rằng các phương pháp hóa học đã "hết thời".

Sự thực, các phương pháp hóa học vẫn đóng vai trò quan trọng và cần thiết trong phân tích hiện đại.

Đối với nhiều nguyên tố, nếu hàm lượng không quá bé thì độ chính xác của bất kì phương pháp phân tích nào cũng không thể vượt quá độ chính xác của phương pháp hóa học. Mặt khác, các phương pháp hóa học cho trực tiếp kết quả phân tích, mà không cần dùng mẫu chuẩn, trừ các chất nguyên chất phải dùng làm chất chuẩn gốc trong phân tích thể tích. Đa số các phương pháp công cụ đòi hỏi phải có một dãy chuẩn có thành phần tương tự như trong mẫu phân tích để chuẩn hóa máy. Các mẫu chuẩn này nếu không tổng hợp được thì phải được thiết lập và phân tích cẩn thận theo các phương pháp kinh điển. Đó là chưa kể nhiều phương pháp công cụ đòi hỏi một loạt động tác xử lí trước bằng phương pháp hóa học theo "lối ướt" như vẫn thường nói, ví dụ hòa tan, nung chảy mẫu, tách các nguyên tố cản trở, cô đặc bằng chiết v.v. Về mặt trang bị, các phương pháp hóa học chỉ đòi hỏi các dụng cụ rẻ tiền, đơn giản, ở bất kì phòng thí nghiệm nào cũng có thể có.

§1.4. PHẠM VI PHÂN TÍCH

Để phân loại các phương pháp phân tích người ta chú ý đến hai yếu tố quan trọng là kích thước mẫu thử được lấy để phân tích và hàm lượng % của cấu tử cần phân tích.

Người ta phân biệt mẫu thường với khối lượng mẫu từ 0,1 – 1*g*. Mẫu bán vi : 0,01 – 0,1*g*. Mẫu vi lượng 0,001 – 0,01*g* và mẫu siêu vi lượng < 0,001*g*.

Hàm lượng các cấu tử được phân biệt thành : cấu tử lượng lớn : 1 – 100% ; bé : 0,01 – 1% và vết : < 0,01%.

Tùy theo kích thước mẫu và hàm lượng cấu tử phân tích mà ta sử dụng các phương pháp phân tích tương ứng. Chẳng hạn, nếu mẫu phân tích lấy trong giới hạn 1 – 0,1*g*, và hàm lượng cấu tử phân tích trong mẫu là 10^{-4}%, thì phương pháp phân tích sử dụng là phương pháp thường – vết. Nếu kích thước mẫu lấy để phân tích trong khoảng 0,01 – 0,001*g*, còn hàm lượng cấu tử phân tích là 10^{-3}%, thì phương pháp dùng để phân tích là phương pháp vi lượng – vết, v.v...

Chương 2

BIỂU DIỄN VÀ ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

§2.1. CÁCH BIỂU DIỄN KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

I – Biểu diễn hóa học

Người ta thường biểu diễn cấu tử phân tích theo dạng tồn tại của nó trong chất phân tích. Ví dụ, nitơ được biểu diễn dưới dạng : NO_3^-, NO_2^-, NH_3, NH_4^+... Các muối thường được biểu diễn dưới dạng ion, ví dụ : K^+, SO_4^{2-}.

Đối với các hợp chất chưa biết chính xác thành phần hoặc khi không cần xác định trực tiếp thành phần thì thường biểu diễn các cấu tử dưới dạng các nguyên tố hoặc dưới dạng các oxit.

Thông thường mục đích phân tích quyết định cách biểu diễn cấu tử phân tích. Chẳng hạn, sắt trong quặng được biểu diễn dưới dạng Fe ; canxi trong đá vôi được biểu diễn dưới dạng CaO, nếu dùng đá vôi để sản xuất vôi. Thông thường, khi phân tích toàn phần một mẫu vô cơ phức tạp chứa oxi thì người ta biểu diễn các nguyên tố dưới dạng oxit (ví dụ, Ca – CaO ; Si – SiO_2 ; P – P_2O_5 v.v...), bởi vì ở đây không thể xác định trực tiếp oxi mà oxi thường kết hợp với các cấu tử khác.

II – Biểu diễn số học

Hàm lượng cấu tử có trong mẫu thường được biểu diễn dưới dạng $\frac{q}{Q}K$.

Ở đây, q : lượng cấu tử có trong mẫu ; Q : lượng mẫu ; K : thừa số tính. Nếu q, Q cùng đơn vị khối lượng và K = 100 thì hàm lượng cấu tử được biểu diễn dưới dạng hàm lượng % khối lượng của cấu tử trong mẫu.

Nếu K = 1000000 và q, Q cùng đơn vị khối lượng thì kết quả sẽ được biểu diễn thành phần triệu khối lượng cấu tử trong mẫu *(ppm)**. Cũng có thể biểu diễn q, Q theo đơn vị thể tích. Đối với các *chất rắn* thì thường biểu diễn dưới dạng % khối lượng, hoặc phần triệu *(ppm)*, nếu khối lượng cấu tử trong mẫu là quá bé. Ví dụ, 1 gam NaCl chứa 0,0015*mg* Fe thì có thể nói hàm lượng Fe trong natri clorua là 1,5 *ppm* Fe.

Đối với các *chất lỏng* thì có thể biểu diễn dưới dạng :

1. % khối lượng P_w^w biểu diễn phần khối lượng cấu tử trong 100 phần khối lượng mẫu.

2. % thể tích P_v^v biểu diễn số phần thể tích cấu tử trong 100 phần thể tích mẫu (ở nhiệt độ xác định).

3. % khối lượng – thể tích P_v^w biểu diễn phần khối lượng cấu tử trong 100 thể tích mẫu, thường dùng khi cần biểu diễn nồng độ % của chất rắn hoặc lỏng nguyên chất trong một chất lỏng khác ở một nhiệt độ xác định.

4. % thể tích – khối lượng P_w^v, biểu diễn phần thể tích cấu tử trong 100 phần khối lượng mẫu, thường dùng để biểu diễn nồng độ % theo thể tích chất lỏng hoặc khí trong một khối lượng chất lỏng khác.

Các hệ thức liên hệ :

$$P_w^w = P_v^w / d_l \qquad (d_l = \text{tỉ khối mẫu lỏng})$$

$$P_w^w = P_w^v d_c \qquad (d_c = \text{tỉ khối cấu tử lỏng}) \qquad (2.1)$$

$$P_w^w = P_v^v \frac{d_c}{d_l}$$

---

* ppm, viết tắt của ba chữ tiếng Anh "part per million nghĩa là một phần triệu.

Trong trường hợp khi lượng cấu tử trong chất phân tích là quá bé thì người ta thường biểu diễn theo phần triệu (*ppm*). Ví dụ trong 1 lít nước thiên nhiên có 0,002*g* chì thì ta nói có 2*ppm* Pb^{2+} nghĩa là có 2 phần khối lượng chì trong 1000000 phần thể tích nước. Đối với các dung dịch rất loãng thì $d_l \approx 1$ nên $P_w^w \approx P_v^w$.

Đối với chất khí thì thường biểu diễn theo số % thể tích P_v^v.

Ví dụ 2.1. Khi cho 1,150 lít không khí khô (ở điều kiện 0^oC, p = 760 *mm* Hg) đi chậm qua một dung dịch NaOH đặc thì lượng khí CO_2 bị NaOH giữ lại là 1,3 *mg*. Tính P_v^v CO_2 trong không khí.

$$\text{Số mol } CO_2 = \frac{1,3}{44 \,.\, 10^3}$$

Thể tích CO_2 có trong không khí : $\dfrac{1,3 \times 22,4}{44 \,.\, 10^3}$

$$P_v^v = \frac{1,3 \,.\, 22,4 \,.\, 100}{44 \,.\, 10^3 \,.\, 1,150} = 0,058\%$$

Ví dụ 2.2. Cho biết tỉ khối của rượu etylic là d_l = 0,7939. Hãy tính thành phần % khối lượng P_w^w của rượu 95% theo thể tích, biết rằng tỉ khối của rượu 95% là d = 0,8160.

$$P_w^w = P_v^v \,.\, \frac{d_c}{d_l} = 95 \,.\, \frac{0,7939}{0,8160} = 92,43\%$$

§2.2. BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Trong phân tích định lượng người ta thường dùng các loại nồng độ sau :

I – Nồng độ phần trăm

Nồng độ phần trăm là khối lượng chất tan trong 100 *g* dung dịch (P_w^w), hoặc khối lượng chất tan trong 100*ml* dung dịch (P_v^w).

$$P_v^w = P_w^w d_l \qquad (2.2)$$

Đối với các dung dịch loãng thì $P_w^w = P_v^w$.

II – Nồng độ mol

Nồng độ mol (C_M) là số mol chất tan trong 1000*ml* hay 1*l* dung dịch (hoặc số milimol (*mmol*) trong 1*ml*).

Để kí hiệu nồng độ mol người ta dùng chữ ***M***, ví dụ, dung dịch NaOH 0,25*M* có nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 0,25 *mol* NaOH. Để ý rằng khối lượng *mol*, kí hiệu bằng ***M***, hoặc công thức phân tử in đậm, chỉ số gam chất của 1*mol*.

$$M_{\mathrm{NaOH}} = \boldsymbol{NaOH} = 40{,}00g.$$

Nồng độ % là nồng độ gần đúng, còn nồng độ mol là loại nồng độ chính xác. Tuy vậy , trong thực tế đôi khi phải pha chế gần đúng một dung dịch có nồng độ *mol* cho trước đi từ hóa chất gốc thường là các dung dịch đậm đặc có nồng độ % biết trước. Ở đây ta thường phải tính thể tích dung dịch gốc *v ml* phải lấy để pha chế được *V* lít dung dịch có nồng độ mol C_M. Ta dùng hệ thức :

$$v = \frac{C_M \cdot M \cdot V \cdot 100}{d_l \cdot P_w^w} \qquad (2.3)$$

Ở đây, ***M*** là khối lượng mol của chất tan, d_l là tỉ khối của dung dịch gốc.

Ví dụ 2.3. Để pha chế 1 lít dung dịch axit $HClO_4$ 0,10*M* cần dùng bao nhiêu *ml* $HClO_4$ 70%, *d* = 1,67, P_w^w = 70%

$$P_v^w = P_w^w d_l = 70\% \times 1{,}67 = 116{,}9\%$$

$$m_{HClO_4} = n_{HClO_4} \cdot M_{HClO_4} = 0,10 \times 100,46 = 10,046g$$

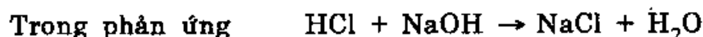
$$v = \frac{10,046 \cdot 100}{116,9} = 8,59\ ml$$

Cần lấy 8,6 *ml* $HClO_4$, pha loãng thành 1 lít.

III – Nồng độ đương lượng

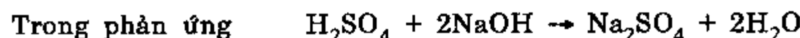
1. Đương lượng (đ)

Đương lượng chỉ lượng chất tương đương hoá học với một mol (nguyên tử hoặc ion) hiđro.



Trong phản ứng $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

1 *mol* HCl chứa 1*mol* ion hiđro, vì vậy 1 đương lượng của HCl bằng 1*mol* ; 1*mol* NaOH phản ứng hết với 1*mol* ion hiđro, vì vậy 1 đương lượng của NaOH cũng bằng 1*mol* NaOH.



Trong phản ứng $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

1 *mol* H_2SO_4 có 2 *mol* ion H^+ tham gia phản ứng nên đương lượng của H_2SO_4 bằng $\frac{1}{2}$ *mol* ; còn 1 đương lượng của NaOH vẫn bằng 1*mol*.

Bởi vì đương lượng của mọi chất đều được quy về một *mol* ion (nguyên tử) hiđro nên số đương lượng của các chất phản ứng phải bằng nhau. Đó là thuận lợi cơ bản của phép tính theo đương lượng. Tuy vậy, đương lượng không phải là một đại lượng hằng định mà thay đổi theo phản ứng hóa học. Đó là điều bất tiện của khái niệm này.

Việc tính toán kết quả phân tích theo định luật hợp thức có nhiều ưu điểm và ngày càng được sử dụng rộng rãi. Tuy vậy quy tắc đương lượng đã được sử dụng từ lâu và hiện nay vẫn đang được dùng, tuy rằng việc biểu diễn kết quả phân tích cuối cùng vẫn quy về đơn vị *mol*.

Bởi vì 1*mol* ion hiđro tương đương với 1*mol* ion hóa trị 1 cũng như 1*mol* electron, do đó đương lượng cũng là lượng chất tương đương hóa học với 1*mol* ion hoá trị 1 hoặc 1 *mol* electron.

Trong phản ứng $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$
1 đương lượng của $BaCl_2$ bằng 0,5 *mol* $BaCl_2$, cũng vậy 1 đương lượng Na_2SO_4 = 0,5 *mol* Na_2SO_4.

Trong phản ứng $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

1 đương lượng Fe^{3+} bằng 1*mol* ion Fe^{3+}.

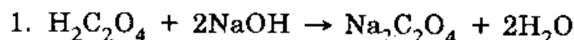
2. Khối lượng đương lượng (Đ)

Cũng như khối lượng *mol* là số gam của 1 *mol* chất, khối lượng đương lượng là số gam của 1 đương lượng chất. Nếu kí hiệu khối lượng đương lượng là *Đ* thì

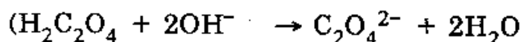
$$Đ = \frac{\text{Khối lượng } mol}{n} \qquad (2.4)$$

n là số mol ion (nguyên tử) hiđro, ion hóa trị một, electron được cung cấp bởi (hoặc kết hợp với) 1 mol chất trong phản ứng mà ta xét.

Ví dụ 2.4. Xét *Đ* của các chất trong các phản ứng sau :



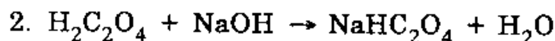
1. $H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$



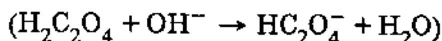
$(H_2C_2O_4 + 2OH^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2H_2O$

$$Đ_{H_2C_2O_4} = \frac{M_{H_2C_2O_4}}{2} = \frac{\boldsymbol{H_2C_2O_4}}{2}$$

M hoặc công thức phân tử in đậm chỉ khối lượng *mol*.

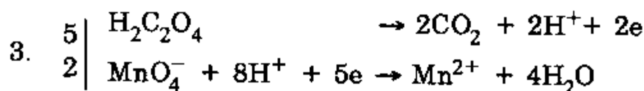


2. $H_2C_2O_4 + NaOH \rightarrow NaHC_2O_4 + H_2O$

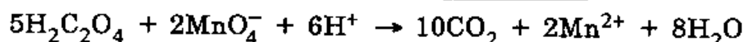


$(H_2C_2O_4 + OH^- \rightarrow HC_2O_4^- + H_2O)$

$$Đ_{H_2C_2O_4} = M_{H_2C_2O_4}$$



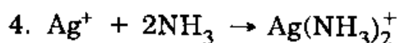
3. $\begin{array}{c|l} 5 & H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$



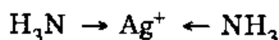
$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

$$Đ_{H_2C_2O_4} = \frac{H_2C_2O_4}{2}$$

$$Đ_{MnO_4^-} = \frac{MnO_4^-}{5}$$



1 ion Ag^+ liên kết phối trí với 2 phân tử NH_3



Đối với mỗi chất tham gia liên kết phối trí thì mỗi liên kết tương ứng với một electron (vì cặp electron dùng chung cho cả hai), do đó :

$$Đ_{Ag^+} = \frac{Ag}{2} \; ; \; Đ_{NH_3} = NH_3$$

3. *Nồng độ đương lượng*

Nồng độ đương lượng là số đương lượng chất tan trong 1 lít dung dịch (hoặc số mili đương lượng trong 1*ml* dung dịch). Người ta quy ước dùng *N* để biểu diễn nồng độ đương lượng. Ví dụ, dung dịch HCl 2,1*N* có nghĩa là trong 1 lít dung dịch HCl có 2,1*đ* HCl hoặc 2,1 × 36,5*g* = 76,65*g* HCl.

4. *Quan hệ giữa nồng độ mol và nồng độ đương lượng*

Giả sử có *ag* chất tan trong 1 lít dung dịch. Nồng độ *mol* $C_M = \frac{a}{M_A}$, nồng độ đương lượng $C_N = \frac{a}{Đ_A}$

Bởi vì $Đ_A = \frac{M_A}{n}$ nên :

$$C_N = nC_M \qquad (2.5)$$

Bởi vì đương lượng phụ thuộc phản ứng nên nồng độ đương lượng cũng thay đổi theo phản ứng. Do đó, trong thực tế khi biểu diễn nồng độ các chất người ta thường dùng nồng độ *mol* và chỉ khi tính kết quả phân tích mới chuyển sang nồng độ

đương lượng, và hệ thức (2.5) được dùng để chuyển sang nồng độ đương lượng khi tính và sau đó lại chuyển sang nồng độ *mol* khi biểu diễn kết quả cuối cùng.

5. Quy tắc đương lượng

Trong một phản ứng hóa học tổng số đương lượng của các chất phản ứng phải bằng nhau.

$$mA + nB = pC + qD$$

Tại điểm hợp thức : số d_A = số d_B = số d_C = số d_D

Để tìm số đương lượng có thể :

a) Nhân nồng độ đương lượng với thể tích dung dịch tiêu thụ.

b) Chia số gam chất phản ứng cho khối lượng đương lượng của chất đó.

Ví dụ, đối với phản ứng giữa hai chất A và B.

số d_A = số d_B

$$(C_N)_A \cdot V_A = (C_N)_B \cdot V_B$$

hoặc
$$\frac{(ag)_A}{Đ_A} = (C_N)_B \cdot V_B \qquad (2.6)$$

$$(C_N)_A \cdot V_A = \frac{(bg)_B}{Đ_B}$$

Ở đây, $(C_N)_A$, $(C_N)_B$ = nồng độ đương lượng của A và B

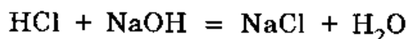
V_A , V_B = thể tích A và B đã tham gia phản ứng, (lít)

a_A và b_B là số gam của A và B đã tham gia phản ứng (gam).

Chú ý rằng, nếu V tính theo *ml* thì $C_N.V$ = số mili*d* = = số *d*/1000. Cũng vậy, nếu lượng cân *a* tính theo *mg* thì $\frac{a}{Đ}$ = số mili*d*

Ví dụ 2.5. Để trung hòa 25,00 *ml* dung dịch HCl phải dùng hết 15,86 *ml* dung dịch KOH 0,0200 *M*. Tính nồng độ *mol* của HCl.

Phương trình phản ứng chuẩn độ :



Quy tắc đương lượng :

$$\text{Số mili}đ\ (HCl) = \text{số mili}đ\ (NaOH)$$

$$25{,}00.C_N(HCl) = 15{,}00.C_N(NaOH)$$

$Đ_{KOH} = M_{KOH}$; $Đ_{HCl} = M_{HCl}$ nên

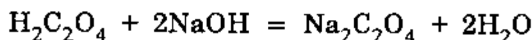
$C_N(KOH) = C_M(KOH) = 0{,}02000$

$$C_N(HCl) = \frac{15{,}86 \,.\, 0{,}02000}{25{,}00} = 0{,}01269N$$

$$C_M(HCl) = 0{,}01269M.$$

Ví dụ 2.6. Để phản ứng hết với 25,00 *ml* dung dịch axit oxalic chứa 6,300 *g* $H_2C_2O_4.2H_2O$ trong 1 lít dung dịch, người ta phải dùng 20,18 *ml* dung dịch NaOH.

Tính nồng độ mol của dung dịch NaOH.



$$Đ_{H_2C_2O_4\,.\,2H_2O} = \frac{H_2C_2O_4\,.\,2H_2O}{2} = \frac{126{,}00}{2} = 63{,}00g$$

Số $đ$ $(H_2C_2O_4\ .\ 2H_2O)$ = số $đ$ $(H_2C_2O_4)$ = số $đ$ (NaOH)

$$\text{Số } đ\ (H_2C_2O_4) = \frac{25{,}00 \,.\, 6{,}300}{1000 \,.\, 63{,}00}$$

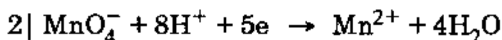
$$\text{Số } đ\ (NaOH) = \frac{20{,}18 \,.\, C_N}{1000}$$

Suy ra $C_N(NaOH) = 0{,}1239N$

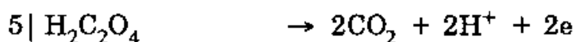
$$C_M(NaOH) = 0{,}1239M$$

Ví dụ 2.7. Hoà tan 0,1260 *gam* $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ trong nước, axit hóa bằng H_2SO_4 rồi chuẩn độ với dung dịch $KMnO_4$ hết 18,75*ml* $KMnO_4$. Tính nồng độ mol của $KMnO_4$.

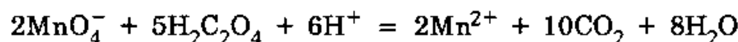
Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$2|\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$5|\ H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e$$



$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

$$D_{H_2C_2O_4 . 2H_2O} = \frac{H_2C_2O_4 . 2H_2O}{2} = \frac{126,00}{2} = 63,00g$$

$$\text{số } md_{H_2C_2O_4} = \text{số } md_{\ KMnO_4}$$

$$\frac{0,1260}{63,00} \times 1000 = 18,75 . C_N$$

$$C_N(KMnO_4) = \frac{0,1260 \times 1000}{63,00 \times 18,75} = 0,1067N$$

$$C_M\ (KMnO_4) = \frac{C_N}{n} = \frac{0,1067}{5} = 0,02134M$$

IV – Độ chuẩn

Trong thực hành phân tích, nhất là phân tích hàng loạt trong sản xuất, đôi khi người ta biểu diễn nồng độ dưới dạng độ chuẩn (T).

Độ chuẩn biểu diễn số gam của chất trong 1*ml* dung dịch. Ví dụ T_{HCl} = 0,00365 có nghĩa là 1*ml* dung dịch HCl chứa 0,00365*g* HCl. Biết độ chuẩn có thể tính dễ dàng nồng độ *mol*. Ví dụ, đối với dung dịch HCl ở trên, ta có :

$$C_{M(HCl)} = \frac{T_{HCl} . 1000}{M_{HCl}} mol/l = \frac{0,00365 . 1000}{36,5} = 0,100M$$

Đôi khi người ta biểu diễn *độ chuẩn theo chất xác định,* ví dụ $T_{A/B}$ (là độ chuẩn của chất A theo chất xác định B) biểu diễn số gam chất B tương đương hóa học với 1*ml* dung dịch chất A. Ví dụ $T_{HCl/CaO}$ = 0,0056 có nghĩa là 1*ml* dung dịch HCl phản ứng hết (hoặc tương đương) với 0,0056*g* CaO.

Biết độ chuẩn theo chất xác định có thể tính dễ dàng nồng độ đương lượng của các chất. Chẳng hạn, trong ví dụ ở trên, 1*ml* HCl phản ứng hết (hoặc tương đương) với 0,0056*g* CaO nên số đương lượng của HCl có trong 1*ml* dung dịch bằng đúng số đương lượng của CaO có trong 0,0056*g* CaO mà 1 phân tử CaO phản ứng hết với 2 phân tử HCl nên $Đ_{CaO} = \frac{CaO}{2} = \frac{56,00}{2}$ nên ta có nồng độ đương lượng của HCl là

$$C_{N(HCl)} = \frac{0,0056.1000}{\frac{56,00}{2}}$$

Một cách tổng quát :

$$C_{N(A)} = \frac{T_{A/B} \cdot 1000}{Đ_B} \quad (2.7)$$

Việc biểu diễn nồng độ theo độ chuẩn rất tiện lợi trong phân tích hàng loạt. Ở đây, ta chỉ cần biết thể tích các dung dịch tiêu thụ trong các phép phân tích thể tích là có thể tính trực tiếp ra số gam các chất. Ví dụ, đối với V_A*ml* chất A ta có số gam chất A là :

$$Q_A = T_A \cdot V_A \ (g) \quad (2.8)$$

số gam chất B :

$$Q_B = T_{A/B} \cdot V_A \ (g) \quad (2.9)$$

Ví dụ, khi định lượng Fe người ta tiến hành oxi hoá ion Fe^{2+} bằng dung dịch $KMnO_4$ có độ chuẩn theo sắt $T_{KMnO_4/Fe}$ = 0,0056*g*. Khi phân tích một mẫu sắt người ta phải dùng hết 41,05*ml* dung dịch $KMnO_4$, vậy số gam Fe trong mẫu là :

$$41,05.0,00568 = 0,2332g.$$

§2.3. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC

Giá trị của một phép phân tích được đánh giá ở độ đúng và độ lặp của kết quả thu được.

I – Độ đúng và độ lặp

Độ đúng phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được với giá trị thực của đại lượng đo. Độ lặp phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả thu được trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng điều kiện thực nghiệm quy định của phép phân tích. Kết quả phân tích có thể có độ lặp cao (chính xác) nhưng không đúng.

Ví dụ, khi kiểm tra dung dịch HCl có nồng độ chính xác 0,1000*M*, hai sinh viên A và B thu được kết quả trong các thí nghiệm độc lập như sau :

A : 0,1002 ; 0,0999 ; 0,1004 ; 0,0996 ; 0,1003

B : 0,1014 ; 0,1017 ; 0,1016 ; 0,1015 ; 0,1014

Rõ ràng, kết quả của sinh viên A đúng nhưng kém chính xác, kết quả của sinh viên B có độ lặp tốt nhưng độ đúng thì kém.

Độ đúng và độ lặp có liên quan chặt chẽ với sai số phân tích. Người ta phân biệt sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

II – Sai số hệ thống

Sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích không đúng. Nguyên nhân của sai số hệ thống là xác định, và về nguyên tắc có thể biết được. Mỗi loại sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích dịch chuyển theo một chiều nhất định (tăng hoặc giảm). Sai số hệ thống có thể không đổi, cũng có thể thay đổi theo điều kiện. Ví dụ, khi cân $CaCl_2$, trong một chén cân không đậy nắp thì kết quả cân sẽ tăng dần theo thời gian, vì $CaCl_2$ là chất hút ẩm mạnh. Sai số này tăng theo thời gian cân và bề mặt tiếp xúc của hóa chất với khí quyển v.v...

Tuy vậy, sai số hệ thống do việc pha hóa chất trong bình định mức được chuẩn hóa sai là đại lượng không đổi, không phụ thuộc các điều kiện phân tích khác.

Trong phân tích hóa học có thể phân chia thành các loại sai số hệ thống sau đây :

1. Sai số do sử dụng máy, hóa chất và thuốc thử, ví dụ sử dụng cân và quả cân không đúng, sử dụng các dụng cụ đo thể tích không chính xác. Sai số có thể xẩy ra do các chất lạ từ bình thuỷ tinh, đồ sứ v.v... xâm nhập vào dung dịch hoặc thuốc thử có lẫn tạp chất.

2. Sai số thao tác do chủ quan người phân tích gây ra, không phụ thuộc máy và dụng cụ và không liên quan với phương pháp phân tích. Sai số này có thể rất nghiêm trọng đối với người phân tích thiếu kinh nghiệm, hoặc làm việc thiếu suy nghĩ, không cẩn thận.

Người mới làm phân tích thì thường phạm sai lầm nghiêm trọng do không biết làm việc. Tuy vậy, khi đã quen công việc và nếu làm việc cẩn thận, nghiêm túc thì sai số thao tác thường là không đáng kể.

3. Sai số cá nhân do khả năng của người phân tích không thể thực hiện chính xác một số thao tác phân tích. Ví dụ, không thể nhận biết chính xác sự chuyển màu của chất chỉ thị tại điểm cuối chuẩn độ.

Thuộc loại này cũng phải kể đến sai số tâm lí, tức là khuynh hướng của người phân tích khi lặp lại thí nghiệm muốn chọn giá trị phù hợp với giá trị đã đo trước, hoặc gần với giá trị của bạn. Sai số này khá phổ biến.

4. Sai số phương pháp có liên quan với tính chất hóa học hoặc tính chất hóa lí của hệ đo, ít liên quan với thao tác phân tích. Ví dụ, phản ứng phân tích xẩy ra không hoàn toàn hoặc phản ứng phụ xẩy ra làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng chính v.v...

Thật ra sai số phương pháp có liên quan chặt chẽ với sai số thao tác. Trong nhiều trường hợp nếu thao tác tốt thì có

thể làm giảm sai số phương pháp và ngược lại. Chẳng hạn, nếu rửa kết tủa khéo sao cho thể tích nước rửa không lớn thì sự mất mát kết tủa do độ tan sẽ không đáng kể, ngược lại, nếu dùng quá nhiều nước rửa, thì lượng chất mất đi khi rửa sẽ nhiều. Hoặc nếu điều chỉnh khéo nhiệt độ khi nung thì có thể tránh được sự phân hủy chất khi nung v.v...

III – Sai số ngẫu nhiên

Sai số ngẫu nhiên ảnh hưởng đến độ lặp lại của kết quả đo và làm giảm độ chính xác phân tích.

Sai số ngẫu nhiên do những nguyên nhân ngẫu nhiên, không nhìn thấy trước được và làm cho kết quả phân tích dao động theo các chiều khác nhau (lúc tăng, lúc giảm). Sai số ngẫu nhiên luôn luôn xuất hiện dù phép phân tích được thực hiện hết sức cẩn thận và điều kiện thực nghiệm được giữ cố định nghiêm ngặt. Do đặc tính của nó như vậy mà việc xử lí và đánh giá sai số ngẫu nhiên của mọi phép phân tích là rất quan trọng. Nó cho phép xác định giá trị của phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng làm việc của người phân tích, đánh giá so sánh công việc phân tích của các phòng thí nghiệm khác nhau, v.v... Do bản chất của nó mà sai số ngẫu nhiên phải được xử lí bằng toán học thống kê.

§2.4. ĐÁNH GIÁ SAI SỐ CỦA CÁC PHÉP ĐO TRỰC TIẾP

Trong thực hành phân tích hóa học phải tiến hành nhiều thao tác, trong đó bắt buộc phải có các phép đo trực tiếp, tức là so sánh vật đo với vật chuẩn, như cân, đo thể tích. Mỗi phép đo trực tiếp đều mắc sai số ngẫu nhiên và các sai số này cùng với các sai số mắc phải trong các giai đoạn phân tích khác nhau sẽ quyết định độ chính xác của phép phân tích.

Thông thường, khi tiến hành thí nghiệm chúng ta thường thực hiện một số thí nghiệm độc lập trong cùng điều kiện giống

nhau, và từ các kết quả riêng lẻ thu được, ta tiến hành xử lí thống kê để đánh giá độ chính xác của phép đo. Các đại lượng đặc trưng thống kê quan trọng nhất là giá trị trung bình cộng và phương sai.

I – Giá trị trung bình cộng

Giả sử ta tiến hành n phép đo độc lập đại lượng X với các kết quả

$$X_1,\ X_2,\ \ldots,\ X_n$$

Giá trị trung bình cộng $$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} \quad (2.10)$$

là giá trị gần với giá trị thực của đại lượng cần đo với xác suất cao nhất trong số các giá trị đo được.

II – Phương sai

Phương sai của phép đo phản ánh độ phân tán của kết quả đo, được đánh giá bằng :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{k} \quad (2.11)$$

k = số bậc tự do. Nếu chỉ có 1 đại lượng cần đo X thì $k = n - 1$.

Giá trị $s = \sqrt{s^2}$ thường được gọi là *độ lệch chuẩn* của phép đo.

Độ lệch chuẩn của đại lượng trung bình cộng $s_{\overline{X}}$ được tính theo

$$s_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \overline{X})^2}{n(n-1)}} \quad (2.12)$$

Trong thực tế để tiện tính toán các đại lượng $\overline{X}$, s^2, $s_{\overline{X}}$, người ta thường chọn trong dãy n giá trị đo được X_1, ..., X_n một giá trị C sao cho $C \approx \overline{X}$. Sau đó tính $\overline{X}$ và s^2 theo các công thức sau :

$$\overline{X} = C + \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n} \qquad (2.13)$$

và

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{n-1} \qquad (2.14)$$

Ở đây,

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \qquad (2.15)$$

$$y_i = X_i - C$$

Ví dụ 2.8. Hãy tính giá trị trung bình cộng, độ lệch chuẩn, phương sai của phép xác định niken trong thép dựa vào các số liệu phân tích sau đây :

Hàm lượng % của Ni trong thép ở các thí nghiệm phân tích độc lập : 0,69 ; 0,68 ; 0,70 ; 0,67 ; 0,68 ; 0,67 và 0,69.

X_i%	$y_i \cdot 10^2$	$y_i^2 \cdot 10^4$	
0,69	1	1	
0,68	0	0	
0,70	2	4	
0,67	−1	1	chọn $C = 0,68$
0,68	0	0	$y_i = X_i - C$
0,67	−1	1	
0,69	1	1	
	$\sum y_i = 2.10^{-2}$	$\sum y_i^2 = 8.10^{-4}$	

Để tiện khi tính toán (không phải xử lí các số lẻ ta đã nhân y_i với 10^2 và tất nhiên y_i^2 với 10^4.

Ta có : $\overline{X} = 0,68 + \frac{2.10^{-2}}{7} = 0,683$

$$\sum x_i^2 = 8.10^{-4} - \frac{4.10^{-4}}{7} = 7,43.10^{-4}$$

$$s^2 = \frac{7,43.10^{-4}}{6} = 1,238.10^{-4}$$

$$s = \sqrt{1,238.10^{-4}} = 1,11.10^{-2}$$

$$s_{\overline{X}}^2 = \frac{1,238.10^{-4}}{7} = 1,76.10^{-5} \ ;$$

$$s_{\overline{X}} = 4,21.10^{-3}$$

III – Độ chính xác của phép đo trực tiếp

Độ chính xác ε là giá trị tuyệt đối của hiệu giữa giá trị trung bình cộng $\overline{X}$ và giá trị thực μ của đại lượng phải đo :

$$\varepsilon = |\overline{X} - \mu| \qquad (2.16)$$

Trong thực tế ε được đánh giá ứng với một độ tin cậy α đã cho, ví dụ $\alpha = 0,95$ (95%) hoặc $\alpha = 0,99$ (99%)...

ε được tính theo

$$\varepsilon_\alpha = s_{\overline{X}} t_{\alpha, k} \qquad (2.17)$$

$t_{\alpha, k}$ = hệ số Student ứng với số bậc tự do k của phép đo và độ tin cậy α đã cho.

Trong bảng 2.1 có cho một số giá trị t ứng với các số bậc tự do k khác nhau và ứng với độ tin cậy $\alpha = 0,95$, $\alpha = 0,99$. Khoảng tin cậy của giá trị đo là khoảng tại đó có khả năng tồn tại giá trị thực của phép đo với xác suất α đã cho.

$$\overline{X} - \varepsilon_\alpha \leqslant \mu \leqslant \overline{X} + \varepsilon_\alpha \qquad (2.18)$$

hay $$\overline{X} - s_{\overline{X}} t_{\alpha, k} \leqslant \mu \leqslant \overline{X} + s_{\overline{X}} t_{\alpha, k}$$

Bảng 2.1

Các giá trị hệ số Student $t_{\alpha, k}$ ứng với α = 0,95 và 0,99

k \ α	0,95	0,99	k \ α	0,95	0,99
1	12,706	63,657	14	2,145	2,977
2	4,303	9,925	15	2,131	2,947
3	3,182	5,841	16	2,120	2,921
4	2,776	4,604	17	2,110	2,898
5	2,571	4,032	18	2,103	2,878
6	2,447	3,707	19	2,093	2,861
7	2,365	3,499	20	2,086	2,845
8	2,306	3,355	25	2,060	2,707
9	2,262	3,250	30	2,042	2,750
10	2,228	3,169	40	2,021	2,704
11	2,201	3,106	60	2,000	2,660
12	2,179	3,055	120	1,980	2,617
13	2,160	3,012			

Ví dụ 2.9. Đánh giá độ chính xác của kết quả xác định hàm lượng niken trong thép theo các số liệu đã cho trong ví dụ 2.8. với độ tin cậy α = 0,95.

Kết quả tính trong ví dụ 2.8 cho ta :

$$\overline{X} = 0,683$$

$$s_{\overline{X}} = 4,21.10^{-3}$$

$$k = n - 1 = 6$$

với $\alpha = 0,95$, $k = 6$ ta có $t = 2,447$ (bảng 2.1)

$$\varepsilon_{\alpha=0,95} = s_{\overline{X}} . t_{\alpha, k} = 4,21.10^{-3}.2,447 = 1,03.10^{-2}$$

Độ chính xác : $\varepsilon_{0,95} = 0,01$

Kết quả đo : $\overline{X} \pm \varepsilon_{0,95} = 0,68 \pm 0,01$

hay $0,67 \leqslant \mu \leqslant 0,69$

Sai số tương đối của phép xác định : $\pm \frac{\varepsilon_\alpha}{\overline{X}} . 100\%$

Trong ví dụ trên thì sai số tương đối Δ% là

$$\Delta\% = \pm \frac{0,01}{0,68} . 100 = \pm 1,5\%.$$

IV - Loại bỏ các phép đo phạm sai số thô (bất thường)

Có thể trong dãy số liệu đo có một số liệu khác hẳn với các số liệu còn lại. Nếu việc kiểm tra cho thấy số liệu này phạm sai số thô (bất thường) thì có thể loại bỏ. Cách làm như sau :

1. Kiểm tra theo tiêu chuẩn Student

a) Tạm thời tách số liệu nghi ngờ X_{n+1} ; tính $\overline{X}$ đối với n số liệu còn lại : $\overline{X} = \sum_{i=1}^{n} X_i/n$;

b) Giả thiết $X_{n+1} \neq \overline{X}$ là ngẫu nhiên với độ tin cậy đã cho (chẳng hạn với $\alpha = 0,95$)

c) Tính $s_{\overline{X}} = \sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{1}\right)}$ với $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n}$

d) Tính $t = \frac{|X_{n+1} - \overline{X}|}{s_{\overline{X}}}$

e) So sánh t với $t_{\alpha=0,95,\ k=n}$, nếu $t < t_\alpha$ thì không thể loại bỏ X_{n+1}. Nếu $t > t_\alpha$ thì có thể bỏ X_{n+1}.

Ví dụ 2.10. Việc cân lặp lại một mẫu borac $Na_2B_4O_7.10H_2O$ cho kết quả như sau :

$m_{borax}(g)$: 0,1254 ; 0,1255 ; 0,1256 ; 0,1253 ; 0,1250

Có thể coi giá trị 0,1250 phạm sai số thô không ?

a) Tạm coi $X_{n+1} = 0,1250$ có vấn đề. Tính $\overline{X} = \dfrac{\sum X_i}{n}$

i	X_i	$y_i.10^4$	$y_i^2.10^8$
1	0,1254	0	0
2	0,1255	1	1
3	0,1256	2	4
4	0,1253	-1	1
	$\sum$	2.10^{-4}	6.10^{-8}

$C = 0,1254$

$$\overline{X} = 0,1254 + \frac{2.10^{-4}}{4} = 0,12545$$

$$\sum x_i^2 = 6.10^{-8} - \frac{(2.10^{-4})^2}{4} = 5.10^{-8}$$

b) Coi $0,1250 \neq 0,12545$ là ngẫu nhiên, với $\alpha = 0,95$

c) Tính : $s^2 = \dfrac{5.10^{-8}}{4} = 1,25.10^{-8}$

$$s_X = \sqrt{1,25.10^{-8}\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{1}\right)} = 1,25.10^{-4}$$

d) $t = \dfrac{|0,1250 - 0,12545|}{1,25.10^{-4}} = 3,6$

e) $t_{\substack{\alpha=0,95 \\ k=n=4}} = 2,78$; $t > t_\alpha$, vậy giá trị 0,1250 phạm sai số bất thường, có thể loại bỏ.

Sau khi loại bỏ giá trị 0,1250 phải tính lại s^2, s_X để tính ε.

$$s^2 = \sum x_i^2/(n-1) = 5.10^{-8}/3 = 1,67.10^{-8} ;$$

$$s_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{4,17.10^{-9}} = 6,46.10^{-5}$$

$$\varepsilon_{\substack{\alpha=0,95 \\ k=3}} = 6{,}46.10^{-5}.t_{\alpha,k} = 6{,}46.10^{-5}.3{,}18 = 2{,}05.10^{-4}$$

Kết quả cân : $m = 0{,}1254 \pm 0{,}0002$ (*gam*).

2. Kiểm tra theo tiêu chuẩn Dixon

a) Sắp xếp các số liệu từ bé đến lớn và phát hiện giá trị nghi ngờ phạm sai số bất thường (giá trị bé nhất hoặc lớn nhất).

b) Tính

$$Q_{TN} = \frac{|X_{n+1} - X_n|}{|X_{n+1} - X_a|}$$

ở đây X_{n+1} là giá trị nghi ngờ, X_n là giá trị liền kề với nó ; X_a là giá trị đầu hoặc cuối dãy.

c) So sánh Q_{TN} với giá trị lấy trong bảng với độ tin cậy, ví dụ $\alpha = 0{,}90$; $0{,}95$...

d) Nếu $Q_{TN} < Q_\alpha$ thì không có cơ sở để coi X_{n+1} phạm sai số thô, ngược lại nếu $Q_{TN} > Q_\alpha$ thì có thể loại bỏ X_{n+1} vì là giá trị bất thường.

Bảng 2.2

Giá trị Q ứng với độ tin cậy $\alpha = 0{,}95$

Số phép đo n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0,95}$	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44	0,41

Đối với ví dụ 2.10 ta làm như sau :

Sắp xếp số liệu : 0,1250 ; 0,1253 ; 0,1254 ; 0,1255 ; 0,1256

Giá trị nghi vấn : 0,1250

Tính Q_{TN} $$Q_{TN} = \frac{|0{,}1250 - 0{,}1253|}{|0{,}1250 - 0{,}1256|} = 0{,}50$$

So sánh : $0{,}50 < Q_{\substack{n=5 \\ \alpha=0,95}}$ $(= 0{,}64)$

Vậy không thể bỏ được giá trị 0,1250.

Qua hai cách đánh giá ở trên ta thấy, đối với số phép đo không lớn (n = 3 – 8) :

– Cách tính theo tiêu chuẩn Student dễ mắc sai lầm khi bỏ đi các số liệu có sai lệch bé, không đáng bỏ. Cách đánh giá theo tiêu chuẩn Dixon dễ mắc sai lầm do giữ lại kết quả có độ sai lệch lớn, có thể bỏ. Do đó, cần rất thận trọng khi kết luận về một số liệu nghi là phạm sai số thô. Nếu thấy nghi ngờ, nên lặp lại thí nghiệm, tìm cho ra nguyên nhân vì sao có sự sai khác bất thường. Trong trường hợp việc kiểm tra theo cả hai cách đã nêu ở trên không phù hợp thì tốt hơn hết là nên giữ lại số liệu nghi ngờ mà không nên bỏ đi.

§2.5. SAI SỐ TRONG CÁC PHÉP ĐO GIÁN TIẾP

Trong phân tích, chúng ta thường sử dụng các kết quả đo trực tiếp để đánh giá một đại lượng nào đó theo một công thức liên hệ nhất định. Trong trường hợp này đại lượng cần xác

Bảng 2.3

Đánh giá phương sai của đại lượng đo gián tiếp

Hàm liên hệ	Phương sai	
$y = x_1 \pm x_2$	$s_y^2 = s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2$	(2.19)
$y = a_1x_1 \pm a_2x_2$	$s_y^2 = a_1^2 s_{x_1}^2 + a_2^2 s_{x_2}^2$	(2.20)
$y = x_1x_2$; $y = \frac{x_1}{x_2}$	$s_y^2 = y^2\left[\frac{s_{x_1}^2}{x_1^2} + \frac{s_{x_2}^2}{x_2^2}\right]$	(2.21)
$y = f(x_1, x_2, x_3 ...)$	$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 s_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 s_{x_2}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3}\right)^2 s_{x_3}^2 + ...$	(2.22)

định thuộc phạm vi các phép đo gián tiếp. Sai số của phép đo gián tiếp được đánh giá từ phương sai của đại lượng đo trực tiếp, dựa vào liên hệ hàm số giữa đại lượng đo gián tiếp (y) với các đại lượng đo trực tiếp (x_i). Bảng 2.3 có cho vài biểu thức đánh giá phương sai của một số đại lượng đo gián tiếp (y).

Ví dụ 2.11. Đánh giá độ lệch chuẩn của phép cân $BaSO_4$ theo các số liệu sau :

Lượng cân chén cân

$$\bar{x}_1 = 20{,}1354g \text{ ; phương sai } s_1^2 = 5.10^{-8}g$$

Lượng cân chén + $BaSO_4$

$$\bar{x}_2 = 20{,}6842g \text{ ; phương sai } s_2^2 = 6.10^{-8}g$$

$$m_{BaSO_4} = \bar{x}_2 - \bar{x}_1 = 20{,}6842 - 20{,}1354 = 0{,}5488g$$

$$s_m^2 = s_{x_2}^2 + s_{x_1}^2 = 6.10^{-8} + 5.10^{-8} = 11.10^{-8}$$

Độ lệch chuẩn $s_m = \sqrt{11.10^{-8}} = 3{,}32.10^{-4}g$

Ví dụ 2.12. Chuẩn độ 25,00ml dung dịch HCl hết 12,80ml NaOH 0,1050M. Tính độ lệch chuẩn của phép xác định nồng độ HCl, nếu độ lệch chuẩn của phép đo thể tích là $s_V = 0{,}02ml$ và phương sai của phép xác định nồng độ dung dịch NaOH là 6.10^{-8}.

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{0{,}1050 . 12{,}80}{25{,}00} = 0{,}05376M.$$

$$s_{C_{HCl}}^2 = C_{HCl}^2 \left[\frac{s_{C_{NaOH}}^2}{C_{NaOH}^2} + \frac{s_V^2}{V_{NaOH}^2} + \frac{s_V^2}{V_{HCl}^2} \right] =$$

$$= (0{,}05376)^2 \left[\frac{6.10^{-8}}{(0{,}1050)^2} + \frac{(0{,}02)^2}{(12{,}80)^2} + \frac{(0{,}02)^2}{(25{,}00)^2} \right]$$

$$s_{C_{HCl}} = 0{,}05376\sqrt{8{,}523.10^{-6}} = 1{,}57.10^{-4} \approx 2.10^{-4}$$

Nếu chấp nhận độ lệch chuẩn là độ chính xác ε thì có thể viết kết quả : $C_{HCl} = 0,0538 \pm 0,0002M$.

Ví dụ 2.13. Đánh giá độ lệch chuẩn của pH, biết rằng $pH = -lg[H^+]$ với $[H^+] = 1,05.10^{-5}$; $s_{H^+} = 3,0.10^{-7}$

Áp dụng (2.22) ta có :

$$s_{pH} = \frac{1}{2,3}\frac{s_{H^+}}{[H^+]} = \frac{1}{2,3}.\frac{3.10^{-7}}{1,05.10^{-5}} = 1,24.10^{-2} \approx 0,01$$

$$pH = -lg1,05.10^{-5} = 4,9788 \rightarrow pH = 4,98 \pm 0,01$$

§2.6. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA VÀ CÁCH GHI KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

I – Chữ số có nghĩa

Kết quả của một phép đo trực tiếp cũng như của một thao tác phân tích phải được ghi chép sao cho người sử dụng số liệu hiểu được mức độ chính xác của phép đo. Về nguyên tắc, số liệu phải được ghi sao cho chỉ có chữ số cuối cùng là bất định. Chẳng hạn, nếu cân trên cân phân tích với độ nhạy ± 0,1*mg* thì kết quả cân phải được ghi đến chữ số chỉ phần mười *mg*, ví dụ, 1,2516 gam mà không viết 1,251 gam hoặc 1,25160 gam. Các chữ số 1, 2, 5, 1 là các số hoàn toàn tin cậy vì chúng ta đọc được từ các quả cân, còn số 6 là bất định vì được ghi ước tính trên thang chia dựa theo kim chỉ hoặc theo vị trí dao động của vạch sáng. Các chữ số tin cậy cùng với chữ số bất định đầu tiên được gọi là *chữ số có nghĩa*. Trong kết quả cân ở trên ta có 5 chữ số có nghĩa : 4 chữ số tin cậy (1, 2, 5, 1) và 1 bất định (6).

Phương pháp tối ưu để xác định chữ số bất định trong kết quả đo là phương pháp tính cận tin cậy như đã thực hiện ở trên. Trong ví dụ 2.9, ta xác định được cận tin cậy là $\varepsilon_{0,95} = \pm 0,01$. Như vậy chữ số thứ hai sau dấu phẩy là bất định và khi ghi kết quả phân tích phải làm tròn đến con số thứ hai sau dấu phẩy : $\overline{X} = 0,68 \pm 0,01$, ở đây có 2 chữ số có nghĩa, số 6 là tin cậy, số

8 là bất định. Trong thực tế không phải bao giờ cũng có đầy đủ thông tin (độ lệch chuẩn, số phép đo) để tính được cận tin cậy.

Do đó nếu không có một thông tin bổ sung người ta thường ngầm hiểu rằng chữ số cuối cùng có độ bất định ± 1. Chẳng hạn, nếu viết số đọc thể tích trên buret là 23,40*ml* thì điều đó có nghĩa là buret có độ chính xác ± 0,01*ml*, tức là vạch chia trên buret đến 0,1*ml*, còn con số đọc phần trăm *ml* là bất định (ước lượng).

Số 0 được dùng để thiết lập điểm thập phân không được tính vào chữ số có nghĩa. Ví dụ, trong số 0,0034 chỉ có hai chữ số có nghĩa (3 và 4), nhưng trong số 3,040 lại có 4 chữ số có nghĩa.

Đối với các số phức tạp người ta thường chuyển sang dạng số lũy thừa thập phân và các chữ số ở phần nguyên được tính vào chữ số có nghĩa. Ví dụ $1064 = 1,064.10^3$ có 4 chữ số có nghĩa ; $0,000520 = 5,20.10^{-4}$ có 3 chữ số có nghĩa, hoặc viết $5,2.10^{-4}$ có 2 chữ số có nghĩa. Số liệu 2,4 gam có 2 chữ số có nghĩa. Và nếu quy ra *mg* thì phải viết $2,4.10^3 mg$ (2 chữ số có nghĩa) mà không viết 2400*mg* (4 chữ số có nghĩa).

Đối với các số logarit thì các chữ số ở bên trái điểm thập phân (phần đặc tính) không được coi là chữ số có nghĩa vì đây là các chỉ số lũy thừa. Ví dụ $\ln x = 3,135$ có 3 chữ số có nghĩa (1, 3, 5) ; $\lg x = 2,68$ có 2 chữ số có nghĩa (6 và 8).

II – Quy tắc tính và làm tròn số

Trong các phép tính *chỉ được phép làm tròn ở kết quả cuối cùng* (nhằm tránh việc giảm độ chính xác của kết quả do việc làm tròn ở các giai đoạn tính trung gian).

1. Cộng và trừ

Khi cộng và trừ chỉ giữ lại ở kết quả cuối cùng một số chữ số thập phân bằng đúng số chữ số thập phân của số hạng có số chữ số thập phân ít nhất.

Ví dụ 2.14. Thực hiện phép tính :

a) $Y = 6,145 + 13,24 + 34,7$

$Y = 54,085$

Kết quả làm tròn : $Y = 54,1$ (giữ lại 1 chữ số thập phân)

b) $X = 1374{,}252 - 309{,}48$

$X = 1064{,}772$

Kết quả làm tròn : $X = 1064{,}77$ (giữ lại 2 chữ số thập phân)

2. Nhân và chia

Khi nhân và chia cần giữ lại ở kết quả cuối cùng một số chữ số có nghĩa bằng đúng số chữ số có nghĩa của thừa số có số chữ số có nghĩa ít nhất.

Ví dụ 2.15. Thực hiện phép tính :

a) $$Y = \frac{3{,}084 \times 0{,}275}{41{,}256}$$

$Y = 0{,}020557$

làm tròn $Y = 0{,}0206$ (3 chữ số có nghĩa)

b) $$X = \frac{6{,}125.10^{-5} . 3{,}7.10^{-8}}{5{,}37.10^{3}}$$

$X = 4{,}220.10^{-16}$

Làm tròn : $X = 4{,}2.10^{-16}$ (hai chữ số có nghĩa)

3. Logarit

Ví dụ 2.16. Tính logarit của $Y = 3{,}34.10^{-5}$

$\lg Y = -5 + 0{,}5237 = -4{,}476$ (có 3 chữ số có nghĩa 4, 7, 6 tương tự trong Y cũng có ba chữ số có nghĩa).

Đối với các phép đo pH thì các số liệu đo được trên máy được coi là các số liệu đo trực tiếp và được áp dụng theo quy tắc thông thường về tính chữ số có nghĩa.

Ví dụ 2.17. $pH = -\lg[H^+] = 6{,}47$. Tính $[H^+]$.

$[H^+] = 10^{-6{,}47} = 3{,}39.10^{-7}$ (coi pH có 3 chữ số có nghĩa)

Làm tròn : $[H^+] = 3{,}4.10^{-7}$ (hai số có nghĩa tương tự ở giá trị pH có hai chữ số có nghĩa).

Chú ý : Nếu pH là giá trị đo trực tiếp được trên máy đo thì chữ số có nghĩa là chữ số cuối cùng của giá trị đo. Ví dụ pH đo được bằng 2,18 có 3 chữ số có nghĩa !

4. Trong một số trường hợp khi giữ lại các số có nghĩa cần cân nhắc sao cho độ bất định tương đối ở kết quả cuối cùng phù hợp với độ bất định tương đối của các số liệu được dùng để tính toán.

Ví dụ 2.18

$\frac{1,01}{0,98} = 1,03$ mà không viết 1,0, vì độ bất định tương đối của cả hai số 1,01 và 0,98 đều bằng ±1% $\left(\frac{0,01}{1,01} \approx \frac{0,01}{0,98} \approx 1\%\right)$.

Ví dụ 2.19.

$\frac{1,02}{1,03} = 0,99$ mà không viết 0,990, bởi vì độ bất định tương đối của cả hai số 1,02 và 1,03 cũng đều bằng 1%. Nếu viết 0,990 thì độ bất định sẽ là

$$\frac{0,001}{0,990}.100 = 0,1\%$$

Ví dụ 2.20

$\lg x = \lg 2,114$ bằng 0,3251 phải viết 0,325 mà không viết 0,3251 bởi vì độ bất định của x là 0,001 nên nếu lấy $\lg(2,114 \pm 0,001)$ sẽ được 0,3249 và 0,3253. Như vậy số bất định đã là số thứ ba sau dấu phẩy.

Ví dụ 2.21

$\lg x = -3,124 \rightarrow x = 10^{-3,124} = 7,5.10^{-4}$ mà không viết $7,52.10^{-4}$, bởi vì nếu coi $\lg x = -(3,124 \pm 0,001)$ thì x bằng $7,498.10^{-4}$ và $7,533.10^{-4}$, như vậy số thứ hai sau dấu phẩy đã là bất định !

Chú ý. Khi làm tròn số nếu con số lẻ cuối bé hơn 5 thì có thể bỏ đi, nếu lớn hơn 5 thì thêm một đơn vị vào số trước. Nếu nghi ngờ hoặc sợ mất mát độ chính xác thì giữ lại thêm một chữ số sau chữ số có nghĩa cuối nhưng phải viết tụt xuống thành chỉ số dưới. Ví dụ : 6,832 làm tròn thành 6,83 ; 7,988 làm tròn thành 7,99 ; 6,455 làm tròn $6,45_5$ nếu không muốn viết 6,45.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Phân biệt các khái niệm : nồng độ % khối lượng ; nồng độ % thể tích ; nồng độ % khối lượng – thể tích ; nồng độ % thể tích – khối lượng. Thiết lập và giải thích mối liên hệ giữa nồng độ % khối lượng với các nồng độ khác.

2. Phân biệt các khái niệm : mol, khối lượng mol, nồng độ mol ; đương lượng, khối lượng đương lượng, nồng độ đương lượng.

3. Giải thích sự liên hệ giữa nồng độ đương lượng và nồng độ mol.

4. Giải thích quy tắc đương lượng.

5. Tính số *ml* dung dịch HCl 36% (d = 1,18 *g/ml*) cần dùng để pha 5,0 lít dung dịch HCl 0,10*M*.

6. Tính nồng độ mol của dung dịch NH_3 28% (d = 0,898 *g/ml*). Cần lấy bao nhiêu *ml* NH_3 đặc để pha chế được 1 lít dung dịch NH_3 có P_v^w = 1,7%

7. Một mẫu nước chứa 3*ppm* Fe^{3+}. Tính nồng độ *mol* của Fe^{3+} trong nước.

8. Hàm lượng ion Ca^{2+} trong 1 lít nước là 0,0012 *gam*. Tính nồng độ ion Ca^{2+} theo *ppm*.

9. Tính khối lượng đương lượng của các chất (in nghiêng) trong các sơ đồ phản ứng sau :

a) $Pb(NO_3)_2$ + H_2SO_4 → $PbSO_4$ ↓ + HNO_3

b) $Fe_2(SO_4)_3$ + Zn → $FeSO_4$ + $ZnSO_4$

c) $KMnO_4$ + $FeSO_4$ + H_2SO_4 → $MnSO_4$ + $Fe_2(SO_4)_3$

d) $ZnCl_2$ + KCN → $Zn(CN)_4^{2-}$

e) H_3PO_4 + NH_3 → $(NH_4)_2HPO_4$

10. Tính nồng độ đương lượng của các dung dịch 0,10*M* của các chất đã cho (in nghiêng) trong bài tập 9.

11. Tính số *mg* của các chất đã cho (in nghiêng) trong bài tập 9 để pha chế được 100,0*ml* dung dịch 0,0250*N*.

12. Tính độ chuẩn của HCl trong dung dịch HCl 1,200*M*.

13. Tính độ chuẩn của dung dịch NaOH, biết rằng $T_{NaOH/HCl}$ = 0,03165 *gam/ml*. Tính nồng độ *mol* của NaOH.

14. Kết quả của 4 phép chuẩn độ độc lập dung dịch HCl như sau :

C_{HCl} *mol/l* : 0,1248 ; 0,1252 ; 0,1249 ; 0,1251.

Tính giá trị trung bình, độ lệch chuẩn, cận tin cậy (α = 0,95) và sai số tương đối của phép chuẩn độ.

15. Một sinh viên thu được kết quả chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$ như sau :

C_{KMnO_4} *mol/l* : 0,0125 ; 0,0127 ; 0,0123 ; 0,0126 ; 0,013

Có giá trị nào phạm sai số bất thường không ?

16. Kết quả chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH được tính như sau :

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

với các số liệu : C_{NaOH} = 0,1058 (độ lệch chuẩn s = 0,0004)

V_{NaOH} = 18,42*ml* (s = 0,03*ml*)

V_{HCl} = 25,00*ml* (s = 0,02*ml*)

Tính độ lệch chuẩn của nồng độ HCl.

17. Các số sau đây có bao nhiêu chữ số có nghĩa :

a) 0,00754 ;

b) $1{,}754.10^{-5}$;

c) 100,00 ;

d) 100 ;

e) 1050

18. Biểu diễn các kết quả tính sau đây, viết đúng các số chữ số có nghĩa

a) $X = \dfrac{1{,}972 \times 0{,}00541}{22{,}15 \times 1{,}3}$;

b) $Y = 154{,}75 + 0{,}319 - 72{,}1564$

Chương 3

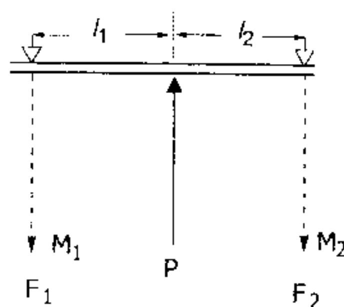
CÁC PHÉP ĐO CHÍNH XÁC TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC

Trong phân tích định lượng hóa học dù thực hiện theo phương pháp nào cũng phải tiến hành các phép đo cơ bản là đo khối lượng và đo thể tích.

§3.1. ĐO KHỐI LƯỢNG

I – Cân là dụng cụ cơ bản để đo khối lượng

Việc xác định khối lượng các chất được tiến hành bằng cách cân, nghĩa là so sánh hiệu ứng của tác dụng trọng lực lên vật cân và lên vật chuẩn. Về cơ bản, hoạt động của cân dựa trên nguyên tắc của cánh tay đòn loại 1, nghĩa là điểm tựa nằm giữa các điểm tác dụng của lực và khoảng cách từ điểm tựa đến các điểm tác dụng của lực là bằng nhau (hình 3.1). Giả thiết, muốn xác định khối lượng M_1 của vật cân ta đặt nó lên đĩa trái và đặt quả cân lên đĩa phải cho tới khi kim P ở vị trí thăng bằng (kim trở về trạng thái ban đầu). Khối lượng quả cân là M_2. Theo quy tắc momen lực ta có :



Hình 3.1. Sơ đồ tác dụng của lực khi cân.

$$F_1.l_1 = F_2.l_2 \qquad (3.1)$$

$$M_1.g_1.l_1 = M_2.g_2.l_2 \qquad (3.2)$$

Ở đây, F_1, F_2 là các lực tác dụng lên vật cân và quả cân ;

g_1, g_2 là các gia tốc trọng lực tương ứng.

Tại một địa điểm xác định thì $g_1 = g_2 = g$ và nếu các nửa cánh tay đòn của cân bằng nhau $l_1 = l_2$ thì $M_1 = M_2$. Như vậy, khi cân ta đã đo khối lượng là đại lượng thuộc tính của vật thể, không phụ thuộc địa điểm khi cân.

II - Cân phân tích

Tùy theo yêu cầu về khả năng cân tối đa, về độ chính xác phải đạt được và về thời gian cần thiết khi cân mà người ta sử dụng các loại cân khác nhau :

1. Cân thô : cho phép cân chính xác đến hàng gam.

2. Cân chính xác : có thể đạt đến độ nhạy từ 1 – 10*mg* (bao gồm các loại cân kĩ thuật khác nhau).

3. Cân phân tích

– Cân phân tích thường cho phép cân tối đa đến 200*g*, độ nhạy ± 0,1 – 0,2*mg*.

– Cân bán vi, có thể cân đến 50 – 100 gam, độ nhạy ± 0,01*mg*.

– Cân vi phân tích có thể cân đến 10 – 20*g*, độ nhạy ± 0,001*mg*

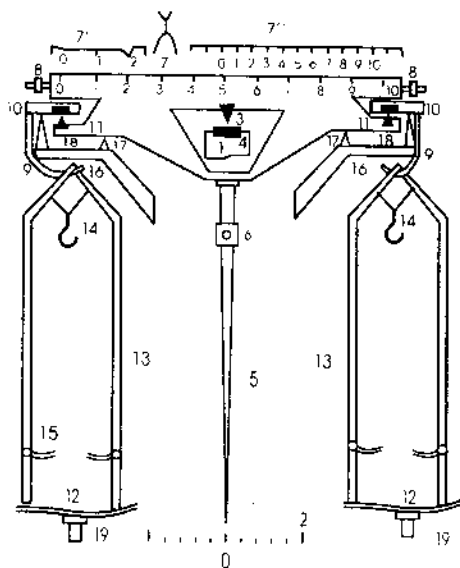
– Cân siêu vi có thể đạt đến độ nhạy $10^{-6} - 10^{-9}mg$

Cân phân tích là loại dụng cụ bắt buộc phải có trong các phòng thí nghiệm phân tích hóa học. Phổ biến hơn cả là cân phân tích thường. Có các loại sau :

a) *Cân hai đĩa,* đòn cân bằng nhau (gọi tắt là cân hai đĩa) được kiến trúc theo nguyên tắc cánh tay đòn bằng nhau. Các bộ phận chủ yếu gồm có :

– Trục giữa *1* (hình 3.2) lắp trên đáy phẳng có kèm theo thang chia *2* và bộ phận hãm dao động.

– Cánh tay đòn đặt trên dao giữa *3* và tì vào bản mã não (agat) *4* đặt trên đỉnh trục giữa. Kèm theo cánh tay đòn là kim chỉ *5* với bộ phận điều chỉnh độ nhạy *6*. Trên cánh tay đòn là thang chia *7, 7'* hoặc *7''* và các ốc điều chỉnh *8* ở hai đầu cuối (hoặc có khi đặt ở giữa).



Hình 3.2. Sơ đồ cân phân tích hai đĩa.

– Các móc cân *9* móc vào các bản mã não *10* tì trên các dao cuối *11* của cánh tay đòn.

– Các đĩa cân *12* treo vào móc cân nhờ các quang cân *13*. Đôi khi còn có cả các móc phụ *14* và *15*.

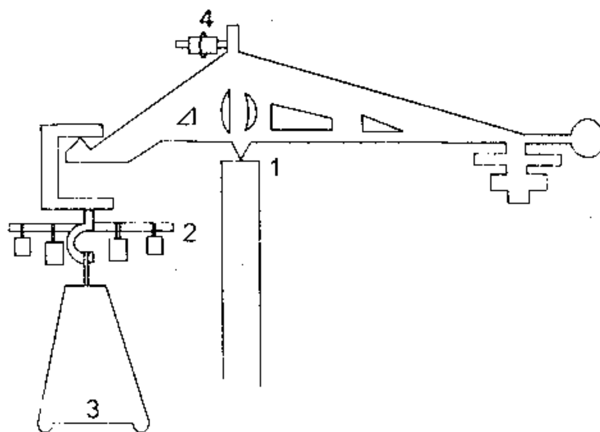
– Các tay hãm *16* liền với trục giữa và mang các bộ phận hãm đòn cân *17*, hãm quang cân *18*, hãm đĩa cân *19* đặt dưới đáy đĩa cân.

b) Cân một đĩa, đòn cân không bằng nhau (cân một đĩa)

Nguyên tắc cấu trúc như cân hai đĩa. Điều khác cơ bản là trong cân một đĩa cả vật cân và quả cân đều được đặt ở một phía của đòn cân. Sau khi đặt vật cân lên đĩa cân, để đạt trạng thái cân bằng cần phải nhấc bớt quả cân ra khỏi đòn cân. Tổng

khối lượng quả cân bị nhấc đi sẽ bằng khối lượng của vật cân (phương pháp thế).

Điểm thăng bằng thường được xác định bằng phương pháp quang thay cho phương pháp cơ như trong cân hai đĩa (xem sơ đồ cân ở hình 3.3).



Hình 3.3. Sơ đồ cân một đĩa

Cân một đĩa có ưu điểm là cân nhanh, tiện lợi và có độ chính xác cao hơn. Các quả cân đều được đặt trong buồng cân, tránh được thao tác nhấc ra hay đặt quả cân vào hộp cân như khi cân trên cân hai đĩa.

c) Cân điện tử. Trong cân điện tử không có đòn cân, dao như trong các cân truyền thống. Thay cho các đối trọng trong cân truyền thống ở đây người ta dùng lực điện từ để cân bằng với trọng lực của vật cân. Khi đặt vật cân lên đĩa cân thì cánh tay đòn bị lệch, điều này được ghi nhận bởi một detecto ghi tín hiệu sai. Tín hiệu này có tác dụng làm tăng cường độ dòng trong cuộn động cơ secvo. Cường độ này được phản ánh qua tín hiệu đo S tỉ lệ thuận với khối lượng mẫu. Dùng phương pháp chuẩn hóa theo khối lượng mẫu chuẩn, có thể đọc trực tiếp khối lượng vật cân.

Đối với các phép cân thông thường người ta dùng cân điện tử tải cao, đĩa để trần (độ nhạy ±0,01g). Đối với các mục đích chính xác, người ta dùng các cân phân tích điện tử, có độ nhạy (0,1mg – 0,01mg). Cân điện tử cho phép cân nhanh, chính xác. Do đó hiện nay, người ta có khuynh hướng thay các cân truyền thống bằng các cân điện tử, mặc dù giá có đắt hơn.

III – Nguồn gốc sai số khi cân

1. Sai số do cân và quả cân, bao gồm sai số do chỉnh cân không đúng, do cơ cấu không hoàn chỉnh của cân. Đáng chú ý là sai số do khối lượng không chính xác của các quả cân do sai sót khi chế tạo cũng như do trong quá trình sử dụng quả cân bị mòn, bị bẩn v.v. Vì vậy, trước khi sử dụng cũng như trong quá trình sử dụng phải định kì kiểm tra quả cân.

Ngoài ra, sự thay đổi nhiệt độ của phòng cân dẫn tới sự đốt nóng không đều đòn cân cũng làm chuyển dịch điểm không và gây ra sai số. Tất nhiên, sai số này không đáng kể khi cân các lượng lớn, nhưng đối với các phép cân vi lượng thì phải rất chú ý. Trong những trường hợp này, phải kiểm tra điểm không trước và sau khi cân. Khi sử dụng cân để lâu không dùng hoặc khi cân cách đêm thì tốt hơn là nên mở hai cửa bên của cân và nâng lên hạ xuống đòn cân một thời gian để thiết lập cân bằng nhiệt độ.

2. Sai số do sự thay đổi điều kiện của chất cân, lọ cân, khí quyển (độ ẩm) trong thời gian cân.

3. Do người phân tích làm việc thiếu kinh nghiệm hoặc không cẩn thận (nhầm lẫn khi ghi và đọc quả cân, đọc các số trên thang chia độ không chính xác, đánh rơi vãi hoá chất khi cân, v.v...).

4. Sai số do tác dụng nâng của không khí. Một vật nhúng trong một chất lỏng hoặc trong một chất khí sẽ bị nâng lên một lực bằng khối lượng chất lỏng hoặc chất khí bị thay thế. Khi cân một vật trong không khí thì do khối lượng riêng của vật cân khác với khối lượng riêng của quả cân nên độ giảm khối lượng của vật cân khác với độ giảm khối lượng của quả

cân do thể tích không khí bị chiếm chỗ của vật cân khác với thể tích bị chiếm bởi quả cân, vì vậy gây ra sai số. Chẳng hạn, khi cân trong không khí (quả cân bằng đồng thau) 1*g* NaCl sẽ nhẹ hơn khi cân trong chân không là 0,00042*g*.

Trong phân tích định lượng thường phải xác định hàm lượng % của các cấu tử trong mẫu phân tích thì sai số do hiệu ứng lực đẩy không khí thường là không lớn (< 0,1%). Chỉ trong các trường hợp khi phải dùng các khối lượng tuyệt đối (ví dụ, khi chuẩn hóa các dụng cụ đo thể tích bằng cách cân nước) thì phải hiệu chỉnh lượng cân trong chân không.

5. Sai số do sự thay đổi khối lượng của vật cân trong thời gian cân, thường do mấy nguyên nhân sau :

a) Vật cân hút ẩm. Lượng nước do vật cân hút vào phụ thuộc bản chất của từng chất, độ ẩm tương đối và nhiệt độ không khí. Thông thường để đuổi hết nước hấp phụ và nước kết tinh người ta sấy ở nhiệt độ thích hợp và sau đó làm nguội trong bình làm khô có để chất hút ẩm thích hợp. Tuy vậy, nếu không có thiết bị bảo vệ cẩn thận thì khi đặt chất lên đĩa cân nó sẽ hút ẩm và khối lượng sẽ tăng dần trong thời gian cân. Các chén sứ, platin ít hút ẩm, nên độ tăng khối lượng sau khi nung và làm nguội là không đáng kể nếu thời gian cân chỉ kéo dài trong vài phút. Các dụng cụ thủy tinh hút ẩm mạnh hơn, sau khi sấy khô có thể làm tăng khối lượng rõ rệt ngay cả khi cân các chất không hút ẩm, nếu thời gian cân kéo dài.

Mức độ hút ẩm còn phụ thuộc bản chất của các chất và bề mặt tiếp xúc của các chất với khí quyển. Nói chung, các chất kết tủa ở trạng thái bột nhỏ đều hút ẩm rõ rệt, vì vậy phải cân nhanh và bảo vệ chất trong lọ kín.

b) Sự chênh lệch nhiệt độ giữa vật cân và cân. Nếu nhiệt độ vật cân cao hơn nhiệt độ cân thì khối lượng của nó sẽ thấp hơn khối lượng thực. Ví dụ, khi cân một chén cân (có nắp) ở 26°*C*, trong khi nhiệt độ phòng cân là 25°*C* thì khối lượng chén sẽ giảm đi 0,1*mg* so với khi cân ở cùng nhiệt độ.

Vì vậy cần phải làm nguội cẩn thận vật cân trong bình làm khô trước khi cân. Thời gian làm nguội phụ thuộc nhiệt độ

chén, kích thước, chất liệu chén và kích thước bình làm khô. Dĩ nhiên thời gian cần để làm nguội 10 chén trong 1 bình làm khô phải lâu hơn khi chỉ cần làm nguội 1 chén đặt trong cùng bình làm khô. Thời gian làm nguội chén sứ phải lâu hơn chén platin. Sau khi nung xong phải làm nguội chén sứ ở không khí 1 phút rồi đưa vào bình làm khô ít nhất 1 giờ. Trong cùng điều kiện như vậy để làm nguội chén platin chỉ cần 45 phút.

§3.2. ĐO THỂ TÍCH

I – Các dụng cụ đo thể tích chính xác thông dụng

Trong phân tích định lượng hóa học thường dùng các dụng cụ đo thể tích chính xác như bình định mức (bình đo), pipet và buret.

Nói chung, các dụng cụ đo thể tích phải thỏa mãn các yêu cầu chung sau đây :

a) Chúng phải được chế tạo từ thủy tinh không bị tác dụng của các thuốc thử hóa học và không bị thay đổi đột ngột theo nhiệt độ.

b) Tiết diện ngang phải tròn, hãn hữu lắm mới có thể là bầu dục. Sự chuyển từ phần hẹp sang phần mở rộng phải từ từ.

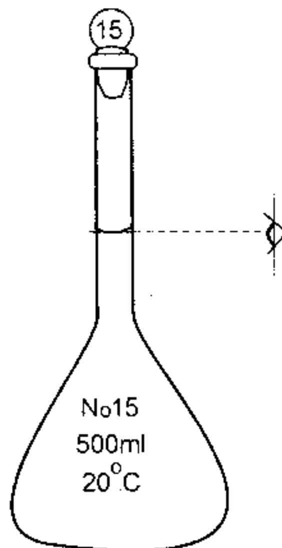
c) Các vòi, khóa, nút phải được mài thật nhẵn và lắp rất khít.

d) Các phần thoát ra phải thẳng, lỗ ra phải thật nhẵn.

e) Vạch chia phải thẳng, rõ, không có hình răng cưa, có thể phủ men và bôi chất màu thích hợp. Vạch phải nằm trong mặt phẳng thẳng góc với trục của dụng cụ đo và cách phần thắt hoặc phần nở ra ít nhất 5*mm*. Đối với các dụng cụ có tiết diện tròn thì vạch phải trùm lấy ít ra là một nửa của phần chia độ. Các số phải ghi thật rõ.

g) Các khoảng cách giữa các vạch phải thật đều nhau và không nhỏ hơn 1*mm*.

1. *Bình định mức* (bình đo) là bình hình quả lê, cổ hẹp, thường có nút nhám. Trên cổ bình có một hoặc vài vạch cho biết ở nhiệt độ xác định nếu đổ chất lỏng vào bình cho đến vạch thì thể tích chất lỏng có trong bình tương ứng với thể tích đã ghi trên bình. Người ta thường sản xuất các loại bình 2 lít, 1 lít, 500*ml*, 250*ml*, 200*ml*, 100*ml*, 50*ml*, 25*ml*, 10*ml*.



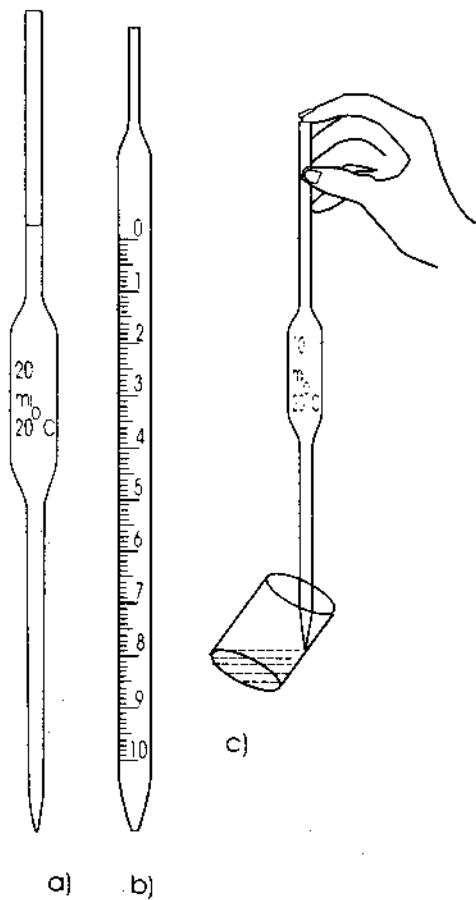
Hình 3.4. Bình định mức.

Bình định mức thường được dùng để pha chế các dung dịch có nồng độ chính xác. Người ta cho chất lỏng hoặc chất rắn có khối lượng xác định vào bình và thêm dần nước (hoặc dung môi thích hợp) vào độ 2/3 thể tích bình và lắc tròn đều bình để hòa tan hoàn toàn chất và sau khi đã cân bằng nhiệt độ thì thêm dần nước hoặc dung môi cho đến cách vạch của bình chừng 1*ml*. Dùng giấy lọc lau khô cổ bình ở trên vạch rồi dùng ống nhỏ giọt thêm từng giọt dung môi (cố tránh không để bắn lên thành cổ bình) cho đến vạch.

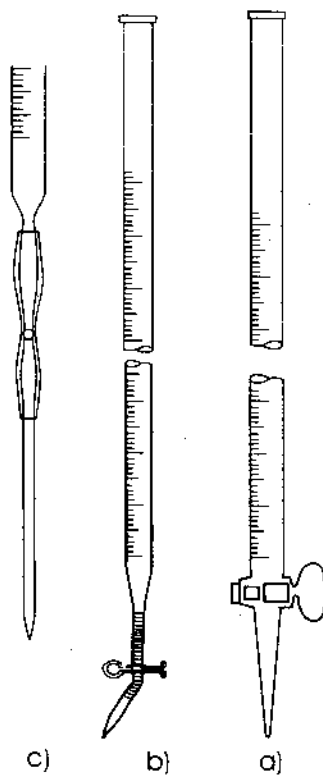
Để tránh sai số, khi quan sát phải để mắt ở cùng mặt phẳng ngang với vạch và thêm dung môi sao cho mặt khum của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch. Sau đó đậy nút và lắc mạnh để chất lỏng trong bình được trộn đều.

2. *Pipet* là dụng cụ để chuyển một thể tích xác định chất lỏng từ bình này sang bình khác. Có 2 loại pipet : pipet thường và pipet chia độ.

a) *Pipet thường* là một ống thủy tinh, ở giữa là một bầu hình cầu hoặc hình trụ. Ở phía trên và phía dưới là ống thủy tinh nhỏ, đầu mút phía dưới được vuốt nhọn để có lỗ hẹp sao



Hình 3.5. Pipet.
a) Pipet thường ; b) pipet chia độ ; c) cách cầm pipet.



Hình 3.6. Buret.

cho chất lỏng chảy ra khỏi pipet với tốc độ thích hợp. Ở ống phía trên có 1 vạch, cũng có trường hợp ở 1 ống phía dưới có 1 vạch thứ hai. Nếu hút chất lỏng vào pipet sao cho mặt khum của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch và cho chất lỏng chảy hoàn toàn ra khỏi pipet hoặc chảy đến khi mặt khum tiếp xúc với vạch phía dưới (nếu pipet có 2 vạch) thì thể tích chất lỏng lấy ra bằng đúng thể tích ghi trên pipet ở nhiệt độ xác định đã cho.

b) Pipet chia độ là một ống hình trụ, phía dưới vuốt nhọn để có lỗ có kích thước thích hợp. Trên pipet có chia thành nhiều vạch tương ứng với các thể tích chất lỏng lấy ra khác nhau.

Thường hay dùng các loại pipet thường : 5, 10, 25, 50, 100*ml* và các loại pipet chia độ 10, 5, 2, 1*ml*.

3. Buret là một ống hình trụ phía trên có chia độ phía dưới là vòi có khóa (hình 3.6a) hoặc nối với ống thủy tinh đầu mút vuốt nhọn qua một ống cao su có cặp điều chỉnh (hình 3.6b) hoặc có quả cầu bằng thủy tinh trong ống cao su (hình 3.6c) để điều chỉnh tốc độ chảy của chất lỏng.

Buret được dùng chủ yếu trong chuẩn độ khi cần lấy từng ít một thể tích chất lỏng.

Thường dùng các loại buret : 10*ml*, 25*ml*, 50*ml*, chia độ đến 0,1*ml* và có thể đọc đến 0,01*ml* (bằng ước lượng). Đối với các mục đích phân tích vi lượng người ta còn dùng các microburet 1*ml*, 2*ml*.

II – Kiểm tra các dụng cụ đo thể tích

Trước khi sử dụng phải kiểm tra lại thể tích các dụng cụ đo vì những sai số khi chia độ trên dụng cụ có thể vượt quá xa sai số của phép phân tích. Mỗi nhà hóa học phải biết tự kiểm tra lấy dụng cụ mà mình sẽ dùng.

1. Chọn dụng cụ đo thể tích

Trước khi kiểm tra phải biết chọn dụng cụ đo theo các yêu cầu chung đã nêu ở trên, và theo những yêu cầu riêng đối với từng loại dụng cụ.

a) Bình định mức. Vạch chia phải cách xa nút để khi lắc thì đủ bọt khí giúp trộn đều chất lỏng trong bình. Đường kính trong của cổ bình trên vạch mức phải phù hợp với thể tích của bình

Thể tích, *ml*	50	100	250	500	1000	2000
Đường kính cổ bình lớn nhất, *mm*	10	12	15	18	20	25
Đường kính cổ bình bé nhất, *mm*	6	8	10	12	14	18

b) Pipet

Nên chọn pipet có đường kính ống thủy tinh hẹp không quá 6*mm*, từ vạch đến bầu không được ít hơn 10*mm* và từ bầu lên đến miệng không được dưới 110*mm*.

Tiêu chuẩn quan trọng để chọn pipet là tốc độ chảy tự do của chất lỏng ra khỏi pipet. Người ta quy ước thời gian chất lỏng chảy ra khỏi pipet không được quá 1 phút nhưng cũng không được ít hơn thời gian tối thiểu quy định cho mỗi loại pipet như sau :

Thể tích pipet, *ml* :	5	10	50	100	200
Thời gian chảy, *giây* :	15	20	30	40	50

c) Buret. Tiêu chuẩn quan trọng để chọn buret hoặc pipet chia độ cũng là tốc độ chảy tự do của chất lỏng không được quá 3 phút nhưng không được ít hơn thời gian quy định đối với từng loại buret với độ dài khác nhau sau đây :

Độ dài ống buret, *cm*	Thời gian chảy ra tối thiểu, *giây*
70	160
65	140
60	120
55	105
50	90
45	80
40	70
35	60
30	50
25	40
20	35
15	30

2. Rửa dụng cụ

Trước khi sử dụng hoặc kiểm tra phải rửa sạch các dụng cụ đo thể tích. Dụng cụ được coi là sạch, nếu nước thấm đều bề mặt dụng cụ không tạo thành giọt hoặc từng đám. Nếu thủy tinh bị dính các chất béo thì khi đổ nước ra khỏi dụng cụ, nước lập tức biến đi rất nhanh ở vùng bị bẩn.

Để rửa dụng cụ thủy tinh có thể dùng các hóa chất khác nhau. Thường hay dùng hỗn hợp sunfocromic, điều chế bằng cách hòa tan 15*g* $K_2Cr_2O_7$ trong 500*ml* H_2SO_4 đặc. Để rửa, mới đầu người ta đổ hỗn hợp này vào bình sao cho chất rửa thấm đều toàn bộ thành bình và sau khi đợi một thời gian (từ mười phút đến vài giờ hoặc nếu dụng cụ bẩn quá thì để cách 1 đêm), đổ chất rửa trở lại vào bình chứa. Sau đó, rửa dụng cụ mới đầu bằng nước máy, rồi tráng bằng nước cất.

Dung dịch KOH trong rượu, dung dịch $KMnO_4$ trong kiềm đều là những chất rửa có hiệu quả, song không được để tiếp xúc lâu với dụng cụ vì thủy tinh dễ bị kiềm ăn mòn. Khi rửa bằng dung dịch $KMnO_4$ trong kiềm thì sau khi rửa xong phải súc bình bằng dung dịch HCl đậm đặc để hòa tan hết các vết MnO_2 còn bám lại trên thành bình. Trong trường hợp khi rửa bằng các hóa chất không có kết quả thì phải kết hợp với các biện pháp cơ học, ví dụ dùng chổi lông có cán dài để rửa buret bằng nước xà phòng, lắc các mảnh giấy lọc hoặc cát với nước xà phòng để rửa bình định mức, súc pipet bằng dung dịch xà phòng nóng. Nhưng cũng hết sức tránh dùng các biện pháp cơ học quá mạnh có thể làm xây xát thành bình tạo nên nguồn gốc gây bẩn tiếp tục.

3. Nguyên tắc kiểm tra dụng cụ đo thể tích

Phương pháp chung để kiểm tra thể tích các dụng cụ đo là cân lượng nước nguyên chất chiếm bởi thể tích của dụng cụ đó ở nhiệt độ kiểm tra. Cũng có thể kiểm tra bằng cách so sánh thể tích dụng cụ đo với thể tích của một dụng cụ khác đã được chuẩn hóa cẩn thận. Tuy vậy cách cân vẫn là tốt hơn.

Đơn vị cơ bản để đo thể tích trong hệ đo lường quốc tế SI là met khối, đơn vị ước số là đêximet khối, xentimet khối. Đơn vị được phép dùng đồng thời với đơn vị chính SI là lít, mililit.

1 lít là thể tích chiếm bởi khối lượng 1kg của nước nguyên chất ở nhiệt độ mà nước có khối lượng riêng cực đại (3,98°C) và ở áp suất thường(*).

Như vậy nếu đổ nước nguyên chất vào bình định mức 1 lít cho đến vạch rồi đem cân trong chân không thì lượng nước này ở 3,98°C và ở áp suất thường bằng 1kg.

Trong thực tế, khi kiểm tra phải cân nước ở nhiệt độ khác và phải cân trong không khí, vì vậy khi chuyển từ khối lượng nước cân được sang thể tích phải chú ý tới ba yếu tố : a) khối lượng riêng của nước thay đổi theo nhiệt độ ; b) thể tích bình thuỷ tinh thay đổi theo nhiệt độ và c) nước được cân trong không khí chứ không phải cân trong chân không.

Khi chuẩn hoá thể tích các dụng cụ đo người ta thường quy ước chọn nhiệt độ 20°C, tức là nhiệt độ trung bình của các phòng thí nghiệm. Dĩ nhiên, nếu sử dụng dụng cụ đo ở nhiệt độ trên 20°C thì thể tích bình phải lớn hơn thể tích đã ghi, và nếu làm việc ở nhiệt độ dưới 20°C thì thể tích phải bé hơn.

Tuy vậy, nhiệt độ chuẩn hoá thể tích các bình có thể khác với 20°C. Do đó để chuyển từ khối lượng nước cân được trong không khí (với quả cân thường là bằng đồng thau) sang thể tích ở nhiệt độ thí nghiệm, phải biết khối lượng riêng của nước ở các nhiệt độ khác nhau.

Mặt khác, phải chuyển được khối lượng nước cân trong không khí sang khối lượng cân trong chân không.

Ở đây phải hiệu chỉnh sức đẩy của không khí đối với quả cân và đối với vật cân. Muốn vậy, phải biết chính xác khối

---

* Trong hoá học phân tích người ta quy ước thống nhất sử dụng hệ đo lường quốc tế SI bắt đầu từ năm 1977. Đơn vị chính của SI để đo độ dài là m, do đó đơn vị đo thể tích chính là met khối (m^3). Tuy vậy, lít vẫn là đơn vị được phép dùng đồng thời với đơn vị chính SI, 1 lít lớn hơn $1dm^3$ là $28mm^3$. Sự khác nhau này là không đáng kể (3.10^{-3}%), nên người ta vẫn coi 1 lit = 1 dm^3 ; 1 ml = 1 cm^3.

lượng riêng của quả cân và khối lượng riêng của không khí. Khi cân các vật có khối lượng lớn thường dùng quả cân bằng đồng thau (d = 8,4).

Khối lượng riêng của không khí d_a *(g/ml)* thường được tính tròn bằng 0,0012g/ml.(*)

Ví dụ 3.1. Khi kiểm tra thể tích bình định mức 1 lít, người ta cân lượng nước chứa trong bình ở 22°C thì được 997,12g (quả cân bằng đồng thau). Tính thể tích bình ở 20°C.

Khối lượng nước nếu cân trong chân không sẽ bằng :

$$997{,}12 + 0{,}0012\left(\frac{997{,}12}{0{,}9978} - \frac{997{,}12}{8{,}4}\right) = 997{,}12 + 1{,}057 = 998{,}18g$$

khối lượng riêng của nước ở 22° là 0,9978

Thể tích nước ở 22°C : $\dfrac{998{,}18}{0{,}99780}$ = 1000,38ml

Thể tích bình ở 20°C được tính theo hệ thức :

$$V_{20} = V_t + \delta V_t(20 - t)$$

Ở đây δ = hệ số giãn nở của thủy tinh thường bằng $2{,}5.10^{-5}$/độ, của thủy tinh borosilicat bằng 1.10^{-5}/độ.

V_{20} = thể tích bình ở 20°C

V_t = thể tích bình ở nhiệt độ t.

Trong ví dụ trên ta có :

$$V_{20} = 1000{,}38 + 2{,}5.10^{-5}.1000{,}38(20 - 22) = 1000{,}33ml.$$

---

* Muốn tính chính xác khối lượng riêng của không khí người ta dùng công thức

$$d_a = \frac{0{,}0012931p - 0{,}00049h}{760(1 + 0{,}00367t)}$$

p = áp suất khí quyển, mmHg (đưa về 0°C)
h = áp suất hơi nước bão hòa, mmHg
t = nhiệt độ, °C.

Để tránh phải tính toán cồng kềnh người ta lập sẵn các bảng cho ta khối lượng nước phải cân trong không khí ở nhiệt độ thí nghiệm để được thể tích của bình chứa 1 lít nước ở 20^oC. Trong cột 1 của bảng (3.1) ghi nhiệt độ thí nghiệm, tức là nhiệt độ kiểm tra hoặc chuẩn hóa bình. Trong cột 2 ghi khối lượng của 1 lít nước cân trong chân không ở nhiệt độ thí nghiệm (1000d). Trong cột 3 ghi số hiệu chỉnh *A* về sự thay đổi khối lượng của 1 lít nước cân trong chân không ở nhiệt độ thí nghiệm so với nhiệt độ chuẩn ($3,98^oC$).

Trong cột 4 ghi số hiệu chỉnh *B* về sự khác nhau giữa khối lượng của nước khi cân trong không khí và trong chân không. (1 lít nước khi cân trong không khí sẽ hụt đi so với khi cân trong chân không một khối lượng bằng hiệu khối lượng không khí bị đẩy bởi bình với khối lượng không khí bị đẩy bởi quả cân bằng đồng thau dùng để đối trọng với nước).

Trong cột 5 ghi số hiệu chỉnh C về độ hiệu chỉnh sự giãn nở của thủy tinh (khi cân 1 lit) ở nhiệt độ t về 20^oC.

Trong cột 6 cho giá trị tổng các số hiệu chỉnh $A + B + C$ và trong cột 7 là $1000 - (A + B + C)$ là khối lượng của nước phải cân ở nhiệt độ thí nghiệm để có được thể tích đúng bằng $1000ml$ ở 20^oC.

Ví dụ 3.2. Khi kiểm tra bình định mức $250ml$ người ta thêm nước cất ở nhiệt độ 28^oC đến vạch rồi cân thấy khối lượng của nước là $248,92g$. Tính thể tích của bình ở nhiệt độ 20^oC.

Theo bảng 3.1 thì ở 28^oC 1 lít nước cân nặng $995,44g$, vậy thể tích bình bằng $\dfrac{248,92.10^3}{995,44} = 250,06ml$.

Ví dụ 3.3. Tính thể tích bình định mức $500ml$ ở 25^oC biết rằng khi kiểm tra bình ở 30^oC khối lượng nước cân được là $497,38g$. Cho hệ số giãn nở của thủy tinh là 1.10^{-5}.

Tra bảng ta thấy ở 30^oC : $A = 4,33g$; $B = 1,01g$; gọi thể tích bình ở 30°C là V, ta có : $V_{30}.1 - \left(\frac{A+B}{2}\right) = 497,38$, vậy

$$V_{30} = 497,38 + \frac{A+B}{2} = 497,38 + \frac{4,33+1,01}{2} = 500,05ml$$

Thể tích bình ở 25^oC: $V_{25} = V_{30} + 500.10^{-5}(25 - 30) = 500,03ml$

4. Cách kiểm tra

Đặt dụng cụ cần kiểm tra (sau khi đã rửa sạch) và nước cất dùng để kiểm tra trong phòng cân một thời gian lâu để thiết lập cân bằng nhiệt độ giữa nước và không khí trong phòng. Nhiệt độ của phòng cân và nhiệt độ của nước phải được đo bằng nhiệt kế chính xác đến ± $0,1^oC$.

a) Bình định mức. Để kiểm tra các bình có dung tích lớn hơn $100ml$ nên dùng cân có tải cực đại $2kg$ với độ nhạy ít nhất bằng $0,01g$. Bình phải được làm khô cẩn thận. Muốn vậy, nên tráng bằng rượu tuyệt đối hoặc axeton rồi thổi qua bình một luồng không khí khô, sạch. Không được sấy bình định mức (cũng như các dụng cụ đo thể tích chính xác khác) trong tủ sấy, vì sau khi giãn nở do đun nóng thì các dụng cụ này khi để nguội không trở lại đúng thể tích như ban đầu.

Để kiểm tra thể tích các bình đã được chuẩn hóa, ta đặt bình lên đĩa cân phải và bên cạnh nó đặt các quả cân tương ứng với khối lượng nước ứng với thể tích của bình (ví dụ đặt $1000g$ đối với bình 1 lít). Dùng quả cân khác hoặc bì đặt lên đĩa trái để thiết lập cân bằng. Sau đó nhấc bình ra, thêm nước cất cho đến vạch, cố gắng không được để có giọt nước nào bám lên thành bình trên vạch mức (nếu có thì phải dùng giấy lọc lau khô). Nhấc hết quả cân ra và thay vào đó các quả cân có khối lượng bằng $(A + B + C)g$ hoặc bằng ước số hoặc bội số của số đó tùy theo thể tích của bình. Sau đó thêm bớt các quả cân ở đĩa phải để đạt tới vị trí cân bằng lúc đầu. Khối lượng quả cân phải thêm hoặc bớt được tính ra thể tích phải hiệu chính bằng cách chia cho khối lượng của 1 lít nước ở nhiệt độ thí nghiệm.

Khi kiểm tra, độ sai lệch về thể tích cho phép là :

Thể tích bình, *ml* :	50	100	250	500	1000	2000
Giới hạn sai số, *ml* :	0,05	0,08	0,11	0,15	0,30	0,50
Giới hạn sai số, % :	0,1	0,08	0,044	0,03	0,03	0,025

Nếu cần chuẩn hóa thể tích bình thì người ta thêm nước vào bình cho đến khi đạt tới trạng thái cân bằng lúc đầu và đánh dấu mực chất lỏng trong bình bằng một băng giấy dán tiếp xúc với mặt phẳng vạch khum của nước trong bình và sau đó khắc thành vạch.

b) Pipet thường. Hút nước vào pipet lên quá vạch độ vài *cm*, giữ pipet ở vị trí thẳng đứng và tì đầu mút pipet cho tiếp xúc với thành cốc khô, sạch và từ từ xoay pipet (ngón tay trỏ phải vẫn bịt lấy miệng pipet) cho nước chảy dần xuống cho tới khi mặt khum của nước trùng với vạch chia trên cổ pipet.

Nhấc pipet ra, giữ ở vị trí thẳng đứng và để đầu mút pipet cho tiếp xúc với thành lọ cân hoặc bình hình nón có nút nhám sạch (đã được làm khô và cân trước) để cho nước chảy hoàn toàn tự do ra khỏi pipet, để nguyên pipet ở vị trí như vậy trong 15 giây, rồi nhấc pipet ra (không thổi giọt chất lỏng còn sót lại ở đầu mút pipet). Sau đó cân cả lọ cân (hoặc bình) với nước (có nắp đậy kín).

Căn cứ vào khối lượng nước đã cân và các số liệu trên bảng ta tính ra thể tích của pipet. Các kết quả kiểm tra phải được lặp lại vài lần và nếu kết quả hai lần cân khác nhau quá 0,01*g* thì phải kiểm tra lại.

Nếu phải chuẩn hóa pipet thì mới đầu dán một băng giấy milimet lên cổ pipet. Sau đó hút một thể tích nước đã đo trước tương ứng với thể tích pipet. Đánh dấu mặt khum của nước trên băng giấy rồi cân lượng nước chảy ra như trên. Căn cứ vào khối lượng nước và số liệu trên bảng ta tính ra thể tích tương ứng của pipet. Tùy theo sự khác nhau giữa thể tích thu được và thể tích dự tính ghi trên pipet (theo lượng nước cân được) và căn cứ vào đường kính trong của cổ pipet mà ta tính

ra độ dài trên băng giấy phải dịch chuyển để pipet có thể tích mong muốn, rồi khắc vạch chia trên pipet tương ứng với vạch đã đánh dấu trên băng giấy.

Bảng 3.1

Bảng số liệu chuẩn hóa thể tích

Nhiệt độ 0^oC	Khối lượng chân không của 1000*ml* nước	Số hiệu chính *A,g*	Số hiệu chính *B,g*	Số hiệu chính C^**,g*	Số hiệu chính $A + B + C$,*g*	1000−−$(A + B + C)$	Nhiệt độ 0^oC
15	999,13*g*	0,87	1,07	0,13	2,07	997,93	15
16	998,97	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80	16
17	998,80	1,20	1,07	0,08	2,35	997,65	17
18	998,62	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51	18
19	998,43	1,57	1,06	0,03	2,66	997,34	19
20	998,23	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18	20
21	998,02	1,98	1,05	−0,03	3,00	997,00	21
22	997,80	2,20	1,05	−0,05	3,20	996,80	22
23	997,56	2,44	1,04	−0,08	3,40	996,60	23
24	997,32	2,68	1,04	−0,10	3,62	996,38	24
25	997,07	2,93	1,03	−0,13	3,83	996,17	25
26	996,81	3,19	1,03	−0,15	4,07	995,93	26
27	996,54	3,46	1,03	−0,18	4,31	995,69	27
28	996,26	3,74	1,02	−0,20	4,56	995,44	28
29	995,97	4,03	1,02	−0,23	4,82	995,18	29
30	995,67	4,33	1,01	−0,25	5,09	994,91	30
31	995,37	4,63	1,01	−0,28	5,36	994,64	31
32	995,05	4,95	1,01	−0,30	5,66	994,34	32
33	994,73	5,27	1,00	−0,33	5,94	994,06	33
34	994,40	5,60	1,00	−0,35	6,25	993,75	34
35	994,04	5,94	0,99	−0,38	6,55	993,45	35

* Đối với thủy tinh thường (Na, Ca), nếu thủy tinh borosilicat thì số hiệu chính sẽ lớn hơn 0,4.

Sai số pipet không được vượt quá các giới hạn sau :

Thể tích pipet, *ml* :	2	5	10	25	50	100
Giới hạn sai số, *ml* :	0,006	0,01	0,02	0,025	0,05	0,08
% :	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,08

Qua đây ta cũng thấy các pipet bé kém chính xác hơn và để làm việc chính xác nên dùng các pipet có thể tích ⩾ 25*ml*.

c) Buret. Mắc buret đã rửa sạch vào giá ở vị trí thẳng đứng. Đổ nước vào buret lên quá vạch không độ 5*cm*. Đợi 1 phút để cho nước đọng ở thành buret kịp chảy xuống hết. Điều chỉnh vòi buret để hạ mực nước xuống sao cho mặt khum tiếp xúc với vạch không. Cẩn thận dùng giấy lọc thấm giọt nước còn đọng ở đuôi buret. Phải chú ý quan sát đừng để có bọt khí ở trong phần đuôi của buret, nếu có, phải mở vòi để nước chảy mạnh khỏi buret và đẩy bọt khí ra ngoài.

Mở vòi từ từ cho nước chảy chậm (tốc độ 10*ml*/phút) vào các lọ cân khô (đã được cân trước) theo từng khoảng một trên buret (0 – 5, 0 – 10 ; 0 – 15 ; 0 – 20 ; 0 – 25*ml*). Làm lại thí nghiệm vài lần sao cho kết quả các lần cân không chênh lệch nhau quá 10*mg*. Khi đọc số trên buret phải để mắt ngang với mặt phẳng vạch khum và phải đọc chính xác đến 0,01*ml* và phải đợi 1/2 phút sau khi cho chất lỏng chảy đến vạch, rồi mới đọc số trên buret. Căn cứ vào khối lượng nước cân được ta tính thể tích tương ứng trên buret. Nếu độ chênh lệch giữa giá trị kiểm tra với thể tích từng đoạn tương ứng ghi trên buret vượt quá 0,01*ml* thì phải lập bảng hiệu chỉnh gồm 2 cột : cột trái ghi số đo thể tích trên buret, cột phải ghi thể tích thực. Bảng này cần dán ngay vào giá buret.

Sau đây là các sai số cho phép khi kiểm tra buret :

Thể tích ghi trên buret, *ml* :	5	10	50	100
Giới hạn sai số , *ml* :	0,01	0,02	0,05	0,10
% :	0,2	0,2	0,1	0,1

5. *Hiệu chỉnh nhiệt độ*. Khi sử dụng các dụng cụ đo thể tích ta thường làm việc ở nhiệt độ khác với nhiệt độ khi kiểm tra thể tích, vì vậy cần chú ý hiệu chỉnh nhiệt độ. Người ta thường quy ước hệ số giãn nở thể tích trung bình của nước và các dung dịch loãng ($\leq$ 0,1M) là 0,00025/1°C (0,025%), trong khoảng nhiệt độ từ 20 – 30°C, hệ số giãn nở thể tích của thủy tinh thường là 0,000025/1°C.

Ví dụ 3.4. Khi pha chế dung dịch KCl 0,1018M người ta hòa tan lượng cân cần thiết của KCl trong nước ở 25°C rồi pha loãng trong bình định mức 1 lít được kiểm tra chính xác ở 20°C.

Hãy tính nồng độ của dung dịch KCl ở 25°C và ở 20°C.

Thể tích bình ở 25°C :

$$V_{25} = 1 + (0{,}000025.5) = 1{,}00013l$$

Ở 25°C :

$$C_{\mathrm{KCl}} = \frac{0{,}1018}{1{,}00013} = 0{,}1018M$$

Thể tích nước ở 20°C :

$$1{,}00013 - (5.0{,}00025) = 0{,}99888l$$

Ở 20°C : $C_{\mathrm{KCl}} = \dfrac{0{,}1018}{0{,}99888} = 0{,}1019M$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Nêu những nguồn gốc sai số khi cân trên cân phân tích.
2. Nêu công dụng của a) bình định mức ; b) buret ; c) pipet
3. Nêu những nguồn gốc sai số khi đo thể tích bằng

   a) bình định mức ; b) buret và c) pipet.
4. Tại sao khi lấy dung dịch từ buret và pipet phải để buret và pipet ở vị trí thẳng đứng.
5. Vì sao khi đọc số trên buret cũng như khi điều chỉnh chất lỏng đến vạch của pipet và bình định mức phải để mắt ở cùng mặt phẳng ngang với vạch chia và mặt khum của chất lỏng.
6. Vì sao phải kiểm tra dụng cụ đo thể tích. Nêu nguyên tắc kiểm tra:

8. Sai số nào sẽ xảy ra :

a) khi cân $CaCl_2$ trong lọ cân không đậy nắp.

b) khi cân H_2SO_4 trong lọ cân không đậy nắp.

c) khi cân NaCl (khan) trong lọ cân không đậy nắp.

9. Khi kiểm tra bình định mức 50,00*ml* người ta lấy nước cất ở 28°*C* đến vạch mức rồi cân thấy khối lượng của nước bằng 49,775 gam. Tính thể tích bình định mức ở 20°*C*.

10. Tính thể tích bình định mức 250*ml* ở 25°*C*, biết rằng khi kiểm tra bình ở 30°*C* khối lượng nước cân được là 248,76 gam. Cho biết hệ số giãn nở của thủy tinh là 1.10^{-5}.

11. Để pha chế dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,01006*M* người ta cân hóa chất tinh khiết rồi hòa tan trong nước và pha loãng với nước thành 1,0002 lít (dùng bình định mức được kiểm tra chính xác ở 20°*C*).

Hãy tính nồng độ của dung dịch $AgNO_3$ ở 20°*C* và ở 27°*C*.

Chương 4

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

§4.1. NGUYÊN TẮC CHUNG

Để xác định khối lượng cấu tử M có trong đối tượng phân tích X người ta tách hoàn toàn M ra khỏi các cấu tử khác dưới dạng một hợp chất hóa học có thành phần xác định, ví dụ M_mA_n. Dựa vào lượng cân của X và của M_mA_n mà tính khối lượng M hoặc hàm lượng % của M có trong đối tượng phân tích.

Có thể tách cấu tử xác định dưới dạng hợp chất ít tan. Ví dụ, định lượng sunfat bằng cách làm kết tủa dưới dạng $BaSO_4$. Nếu cấu tử xác định dễ bay hơi hoặc có thể dễ dàng chuyển thành hợp chất dễ bay hơi ở những điều kiện thực nghiệm xác định, thì có thể dùng phương pháp đuổi bằng cách đun nóng hoặc nung mẫu phân tích ở nhiệt độ cao và dựa vào khối lượng hụt đi khi xử lí phân tích mà suy ra hàm lượng cấu tử xác định trong đối tượng phân tích.

Ví dụ, để xác định nước kết tinh có trong bari clorua ngậm nước $BaCl_2.2H_2O$, người ta sấy mẫu ở nhiệt độ 120°C cho đến khi đuổi hết nước.

Căn cứ vào độ hụt khối lượng của mẫu trước và sau khi sấy mà suy ra hàm lượng H_2O trong $BaCl_2.2H_2O$.

Cũng có thể giữ lại cấu tử xác định sau khi bị đuổi ra khỏi mẫu phân tích bằng một số chất hấp phụ thích hợp. Dựa vào độ tăng khối lượng của các chất hấp phụ sau thí nghiệm mà suy ra hàm lượng cấu tử xác định có trong mẫu phân tích.

Ví dụ : để định lượng cacbon, hiđro trong các chất hữu cơ người ta đốt cháy mẫu để chuyển cacbon thành khí cacbonic và hiđro thành H_2O, rồi cho hấp phụ chọn lọc để giữ lại CO_2 và H_2O, căn cứ vào khối lượng của chúng mà tính ra hàm lượng C, H trong mẫu.

Phương pháp phân tích khối lượng kết tủa đóng vai trò quan trọng và có ứng dụng rộng rãi nhất. Các giai đoạn cơ bản của quá trình phân tích khối lượng kết tủa bao gồm :

- Cân mẫu và chuyển mẫu vào dung dịch
- Làm kết tủa cấu tử xác định dưới dạng hợp chất khó tan (dạng kết tủa).
- Lọc và rửa kết tủa.
- Sấy, nung (nếu cần thiết) để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân.
- Cân sản phẩm khô.
- Tính kết quả phân tích.

Trong các giai đoạn nói trên thì giai đoạn làm kết tủa đóng vai trò quan trọng nhất. Việc chọn thuốc thử làm kết tủa có ý nghĩa to lớn đối với độ chính xác phân tích cũng như quyết định đến các thao tác xử lí kết tủa về sau. Việc chọn thuốc thử phải căn cứ vào yêu cầu của dạng kết tủa và dạng cân.

§4.2. TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Trong phân tích khối lượng thường phải tính các điều kiện tiến hành phân tích : tính lượng mẫu cân cần phải lấy để phân tích, tính điều kiện làm kết tủa (lựa chọn thuốc thử làm kết tủa, che các ion cản trở, ảnh hưởng của pH, của chất tạo phức phụ v.v...) và tính kết quả phân tích. Việc tính điều kiện làm kết tủa đã được xét trong phần lí thuyết cân bằng ion*. Ở đây

* Xem Nguyễn Tinh Dung, Hóa học phân tích, Cân bằng ion trong dung dịch, NXBGD Hà Nội, 2000

chỉ xét đến một số ví dụ tính toán liên quan đến việc tính lượng chất phân tích và đánh giá kết quả phân tích.

Việc tính toán trong phân tích khối lượng (cũng như phân tích thể tích) được tiến hành thuận lợi bằng cách sử dụng định luật hợp thức. Vì vậy ở đây có nhắc lại nội dung chủ yếu của định luật này**.

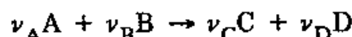
I – Định luật hợp thức

1. Tọa độ phản ứng

Khi phản ứng hóa học xẩy ra hoàn toàn thì tỉ số giữa độ biến đổi số *mol* (hoặc độ biến đổi nồng độ) của mỗi chất phản ứng với hệ số hợp thức tương ứng được gọi là tọa độ phản ứng.

Đại lượng này chung cho mọi chất phản ứng.

Đối với phản ứng



$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

ta có :

tọa độ phản ứng : $\xi = \dfrac{\Delta n_A}{\nu_A} = \dfrac{\Delta n_B}{\nu_B} = \dfrac{\Delta n_C}{\nu_C} = \dfrac{\Delta n_D}{\nu_D}$

hoặc $x = \dfrac{\Delta C_A}{\nu_A} = \dfrac{\Delta C_B}{\nu_B} = \dfrac{\Delta C_C}{\nu_C} = \dfrac{\Delta C_D}{\nu_D}$

Tổng quát $$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \qquad (4.1)$$

$$x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i} \qquad (4.2)$$

Ở đây Δn_i, ΔC_i là độ biến đổi số mol hoặc nồng độ của cấu tử i bất kì trong phản ứng mà ta xét :

$$\Delta n_i = n_i - n_i^o$$

$$\Delta C_i = C_i - C_i^o$$

** Xem Nguyễn Tinh Dung, trong "Một số vấn đề chọn lọc của hóa học", tập 2, trang 99 – 102, NXBGD, Hà Nội, 2000.

n_i, C_i chỉ số mol, nồng độ sau phản ứng ;

n_i^o ; C_i^o chỉ số mol, nồng độ trước phản ứng.

Δn_i, ΔC_i < 0 đối với các chất đầu, và > 0 đối với các chất cuối.

Để các biểu thức (4.1) và (4.2) áp dụng cho mọi cấu tử, ta quy ước ν_i < 0 đối với chất đầu và ν_i > 0 đối với các chất cuối.

Từ (4.1) và (4.2) ta suy ra :

$$\Delta n_i = \xi \nu_i \tag{4.3}$$

$$\Delta C_i = x \nu_i \tag{4.4}$$

Từ (4.3) và (4.4) ta có thể đánh giá lượng chất tham gia phản ứng, nếu biết tọa độ phản ứng. Từ đó có thể tính lượng chất sau khi phản ứng kết thúc :

$$n_i = n_i^o + \Delta n_i \tag{4.5}$$

$$C_i = C_i^o + \Delta C_i \tag{4.6}$$

2. Tọa độ cực đại

Từ (4.5) và (4.6) ta thấy khi phản ứng kết thúc thì nồng độ chất đầu không còn nữa (n_i và C_i → 0) do đó

$$\xi_i = -n_i^o/\nu_i = \frac{n_i^o}{|\nu_i|} \text{ và } x_i = -\frac{C_i^o}{\nu_i} = \frac{C_i^o}{|\nu_i|}$$

Giá trị bé nhất trong các giá trị ξ_i (hoặc x_i) được gọi là tọa độ cực đại của phản ứng, vì phản ứng sẽ dừng lại khi lượng của cấu tử i này bằng không. Ta viết

$$n_{max} = \min\{n_i^o/|\nu_i| \,|\, \nu_i < 0\} \text{ hoặc} \tag{4.7}$$

$$x_{max} = \min\{C_i^o/|\nu_j| \,|\, \nu_j < 0\} \tag{4.8}$$

II – Tính lượng chất phân tích

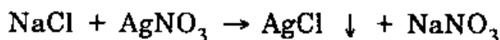
Việc tính lượng chất phân tích cần lấy nhằm thỏa mãn các yêu cầu :

– thích hợp cho việc xử lí mẫu : không tốn quá nhiều thuốc thử, không mất quá nhiều thời gian khi hòa tan mẫu.

– Lượng kết tủa tạo ra thích hợp cho việc xử lí để chuyển thành dạng cân (không quá ít cũng không quá nhiều). Nếu lượng kết tủa ít quá thì sai số do mất mát khi lọc, rửa, sẽ lớn. Nếu kết tủa quá nhiều thì sẽ mất nhiều thời gian để xử lí, không thích hợp với kích cỡ các dụng cụ phân tích thông thường (phễu lọc, chén lọc), tốn thuốc thử không cần thiết.

Ví dụ 4.1. Để định lượng clo trong muối ăn có độ tinh khiết ≈ 80% cần cân lượng muối bằng bao nhiêu để sau khi hòa tan và kết tủa ion Cl^- dưới dạng AgCl thì kết tủa cân được có khối lượng vào cỡ 0,5 gam.

Phương trình phản ứng kết tủa :



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$

$$n^o \qquad \frac{m\ (g)}{NaCl}$$

$$n \qquad\qquad\qquad \frac{0,5}{AgCl}$$

Tọa độ cực đại : $\xi_{max} = \dfrac{m}{NaCl} = \dfrac{0,5}{AgCl}$

$$m = 0,5 . \frac{NaCl}{AgCl}$$

Lượng cân cần lấy : $ag = 0,5 . \dfrac{58,4427}{143,321} . \dfrac{100}{80} = 0,2549g$

Cần cân chính xác cỡ 0,25 gam muối ăn.

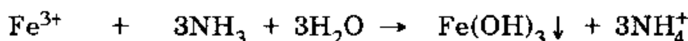
Ví dụ 4.2. Tính số mililit NH_3 4,5% ($d = 0,98\ g/ml$) cần để làm kết tủa sắt dưới dạng sắt (III) hiđroxit từ một mẫu 1,000 gam quặng sắt chứa 30% Fe_2O_3, biết rằng cần dùng thuốc thử dư 10% so với lượng lí thuyết.

Số mol Fe có trong quặng :

$$\frac{1,000.30.2}{100 \times Fe_2O_3} = \frac{0,60}{159,69} = 3,757.10^{-3}\ mol.$$

Nồng độ mol của NH_3 :

$$C_{NH_3} = \frac{4,5.1000}{100/0,98.NH_3} = \frac{44,1}{17,03} = 2,589M.$$



$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

$$n^o \quad 3,757.10^{-3} \qquad \frac{2,589V}{1000}$$

$$\xi_{max} \quad 3,757.10^{-3} = \frac{2,589V}{3.1000} \qquad \rightarrow \quad V = 4,353$$

Thể tích thuốc thử cần dùng :

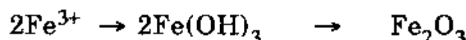
$$V.\frac{110}{100} = 4,353.\frac{110}{100} = 4,788ml$$

Cần lấy độ 4,8*ml* NH_3 4,5% để làm kết tủa $Fe(OH)_3$.

III – Tính kết quả phân tích

Ví dụ 4.3.

Để định lượng sắt người ta cân 0,5150 gam quặng sắt hòa tan trong axit và oxi hóa sắt thành Fe^{3+}. Sau đó làm kết tủa sắt dưới dạng hiđroxit, lọc, nung, cân được 0,2505 gam Fe_2O_3. Tính % Fe trong quặng (*a*%).



$$2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe(OH)_3 \quad \rightarrow \quad Fe_2O_3$$

$$n^o \quad \frac{0,5150.a}{100.55,85}$$

$$n \qquad\qquad \frac{0,2505}{159,69}$$

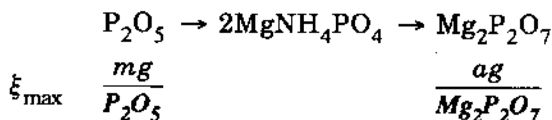
$$\xi_{max} \qquad \frac{0,5150a}{100.55,85.2} = \frac{0,2505}{159,69}$$

Hàm lượng sắt trong quặng :

$$a\% = \frac{0,2505.100.55,85.2}{0,5150.159,69} = 34,02\%$$

Ví dụ 4.4. Để xác định hàm lượng photpho trong một mẫu quặng photphat người ta hòa tan 0,4180 gam quặng và làm kết

tủa photpho dưới dạng $MgNH_4PO_4.6H_2O$. Sau đó nung để chuyển thành $Mg_2P_2O_7$. Khối lượng $Mg_2P_2O_7$ cân được bằng 0,2208 *gam*. Tính hàm lượng P_2O_5 trong quặng.



$$P_2O_5 \rightarrow 2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$$

$$\xi_{max} \quad \frac{mg}{P_2O_5} \qquad\qquad \frac{ag}{Mg_2P_2O_7}$$

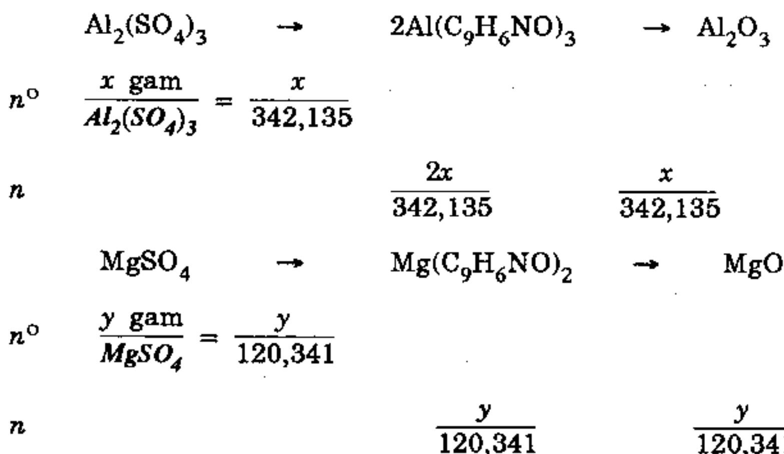
$$\frac{m}{141,95} = \frac{0,2208}{222,55}$$

$$m = 0,2208.\frac{141,95}{222,55} = 0,1408g$$

$$\%P_2O_5 = 0,1408.\frac{100}{0,4180} = 33,68\%$$

Ví dụ 4.5. Hòa tan 0,5908*g* một mẫu phân tích chứa $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$ và tạp chất trơ. Làm kết tủa Al^{3+} và Mg^{2+} dưới dạng oxiquinolat $Al(C_9H_6NO)_3$ và $Mg(C_9H_6NO)_2$. Lọc kết tủa, làm khô, sấy ở 300°*C* được 0,8976*g*. Nung để chuyển thành Al_2O_3 và MgO được 0,1050*g*. Tính thành phần % của $Al_2(SO_4)_3$ và $MgSO_4$ có trong mẫu.

Gọi số gam của $Al_2(SO_4)_3$ là x và số gam của $MgSO_4$ là y.



$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al(C_9H_6NO)_3 \rightarrow Al_2O_3$$

$$n^o \quad \frac{x \text{ gam}}{Al_2(SO_4)_3} = \frac{x}{342,135}$$

$$n \qquad\qquad \frac{2x}{342,135} \qquad\qquad \frac{x}{342,135}$$

$$MgSO_4 \rightarrow Mg(C_9H_6NO)_2 \rightarrow MgO$$

$$n^o \quad \frac{y \text{ gam}}{MgSO_4} = \frac{y}{120,341}$$

$$n \qquad\qquad \frac{y}{120,341} \qquad\qquad \frac{y}{120,341}$$

Ta có các phương trình :

$$\frac{2x}{342,135}.459,439 + \frac{y}{120,341}.312,61 = 0,8976$$

$$\frac{x}{342,135}.101,96 + \frac{y}{120,341}.40,3044 = 0,1050$$

Ở đây, khối lượng mol của $Al(C_9H_6NO)_3$ 459,439 ; $Mg(C_9H_6NO)_2$ 312,61 ; Al_2O_3 101,96 ; MgO 40,3040

hay $$2,6857x + 2,598y = 0,8976$$

$$0,2980x + 0,3349y = 0,1050$$

Giải được $x = 0,2221g$

$y = 0,1159g$

$\%Al_2(SO_4)_3 = 37,59\%$

$\%MgSO_4 = 19,62\%$

§4.2. YÊU CẦU ĐỐI VỚI DẠNG KẾT TỦA VÀ DẠNG CÂN

Dạng kết tủa là dạng hợp chất tạo thành khi cho thuốc thử làm kết tủa phản ứng với cấu tử xác định. Dạng cân là hợp chất mà ta đo trực tiếp khối lượng của nó để tính kết quả phân tích. Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa và dạng cân là một, ví dụ $BaSO_4$, AgCl v.v... Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa có thành phần không xác định nên không thể căn cứ vào đó để tính kết quả phân tích, nên sau khi làm kết tủa phải xử lí hóa học và xử lí nhiệt để chuyển thành dạng cân có thành phần xác định và có thể cân được. Ví dụ, khi làm kết tủa ion Fe^{3+} bằng natri axetat thì thu được axetat bazơ Fe(III), trong đó thành phần ion OH^- và CH_3COO^- dao động tùy theo lượng thuốc thử, pH, nhiệt độ v.v... Khi nung ở nhiệt độ cao thì dạng kết tủa chuyển hoàn toàn thành dạng cân sắt (III) oxit, có thành phần xác định. Các hợp chất dùng làm dạng kết tủa phải thỏa mãn các yêu cầu sau :

– có độ tan bé nhất

– có độ tinh khiết cao nhất hoặc chỉ chứa các tạp chất có thể đuổi dễ dàng khi sấy và nung.

– kết tủa tạo thành phải dễ xử lí (khi lọc, rửa).

– dễ dàng chuyển thành dạng cân khi sấy và nung.

Thuận lợi nhất là chọn được kết tủa ở trạng thái tinh thể to hạt vì ít hấp phụ chất bẩn, dễ lọc, dễ rửa.

Dạng cân phải thỏa mãn các yêu cầu sau :

– có thành phần hóa học ứng đúng công thức

– bền hóa học nghĩa là không bị thay đổi trong quá trình thao tác phân tích về sau (không bị oxi hóa bởi không khí, không hút ẩm hoặc hấp phụ khí cacbonic và không tự phân hủy).

– chứa cấu tử phân tích với hàm lượng càng thấp càng tốt. Điều này nhằm giảm đến mức thấp nhất ảnh hưởng của các sai số thực nghiệm đến kết quả cuối cùng. Chẳng hạn, khi định lượng crom dưới dạng crom oxit Cr_2O_3 thì sai số do mất 1*mg* kết tủa khi phân tích ứng với sự mất $\frac{2Cr}{Cr_2O_3} . 1 = \frac{104}{152} = 0,7mg$Cr ; còn khi xác định crom ở dạng $BaCrO_4$ thì lượng mất tương ứng của crom là $\frac{Cr}{BaCrO_4} . 1 = \frac{52}{253,3} = 0,2mg$ Cr. Như vậy việc sử dụng $BaCrO_4$ làm dạng cân tốt hơn Cr_2O_3.

Chú ý rằng, các tỉ số $\frac{2Cr}{Cr_2O_3}$ và $\frac{Cr}{BaCrO_4}$ thường được gọi là thừa số phân tích khối lượng.

§4.3. LỰA CHỌN ĐIỀU KIỆN LÀM KẾT TỦA

Việc xem xét lí thuyết các yếu tố ảnh hưởng đến việc làm kết tủa hoàn toàn cấu tử xác định (độ tan, pH, chất tạo phức v.v...), cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến độ tinh khiết của

kết tủa đã được xét đến trong phần I*. Ở đây chỉ xét đến một số điều kiện thực nghiệm của việc làm kết tủa trong phân tích khối lượng như chọn lượng chất phân tích, lượng thuốc thử làm kết tủa, nhiệt độ, v.v...

I – Lượng chất phân tích

Không nên lấy lượng cân chất phân tích quá bé vì sẽ mắc phải sai số lớn khi cân. Mặt khác, cũng không được lấy lượng cân quá lớn vì sẽ thu được quá nhiều kết tủa, làm mất rất nhiều thì giờ để lọc, rửa và không tiện khi làm việc với các dụng cụ phân tích thông thường (phễu lọc, chén nung, cốc v.v...). Thông thường khi phân tích những hợp chất xác định trong đó chỉ cần phân tích hàm lượng một cấu tử chính thì chỉ nên lấy lượng cân từ 0,2*g* (đối với các hợp kim nhẹ v.v...) đến 1*g* (đối với quặng, silicat v.v...). Khi phân tích các lượng vết thì tùy theo mẫu mà có thể lấy lượng cân lớn từ 10 – 100*g*.

II – Chất làm kết tủa

Chất làm kết tủa thường được chọn sao cho độ tan kết tủa tạo thành là bé nhất, và phải có tính chọn lọc, nghĩa là không làm kết tủa đồng thời các ion khác có trong dung dịch phân tích. Phải chọn chất làm kết tủa và lượng dư của nó sao cho sau khi làm kết tủa, lượng cấu tử xác định còn lại trong dung dịch không vượt quá giới hạn độ chính xác phép cân (0,0002*g*). Thông thường nồng độ thuốc thử làm kết tủa bao giờ cũng lớn hơn nhiều lần nồng độ cấu tử xác định. Để làm kết tủa hoàn toàn cần lấy tỉ lệ thể tích thuốc thử so với thể tích dung dịch phân tích bằng tỉ lệ hệ số hợp thức trong phương trình phản ứng giữa ion làm kết tủa và ion cần xác định (xem phần I, trang 177).

Khi làm kết tủa các kết tủa tinh thể thì nên tiến hành làm kết tủa chậm từ các dung dịch loãng bằng các thuốc thử loãng.

---

* Nguyễn tinh Dung, Hóa học phân tích, phần I. Lí thuyết cơ sở. Nhà XBGD Hà nội, 1981, Hóa học phân tích, Cân bằng ion trong dung dịch, NXBGD, 2000.

Nếu kết tủa là vô định hình (một số hiđroxit, sunfua), nhất là kết tủa ưa nước, thì tốt nhất là làm kết tủa từ các dung dịch đặc bằng các thuốc thử có nồng độ cao và làm kết tủa nhanh, nhằm mục đích làm giảm bề mặt chung và giảm thể tích kết tủa. Sau khi làm kết tủa xong lại pha loãng với nước trước khi lọc để giải hấp một phần lớn các ion lạ ra khỏi bề mặt kết tủa và làm cho việc lọc được dễ dàng.

Đối với kết tủa tinh thể thì phải có thời gian làm muồi cần thiết trước khi lọc. Còn đối với kết tủa vô định hình thì nên lọc nhanh mà không nên cho kết tủa tiếp xúc lâu với dung dịch nước cái để giảm bớt hiện tượng nhiễm bẩn kết tủa.

III – Nhiệt độ

Nói chung, thường làm kết tủa khi đun nóng. Đối với kết tủa tinh thể thì việc đun nóng có tác dụng làm tăng độ tan, làm giảm độ quá bão hòa tương đối và giảm được số trung tâm kết tinh ban đầu, tạo được kết tủa tinh thể to hạt.

Đối với kết tủa vô định hình, việc đun nóng giúp đông tụ và làm to hạt.

Đối với kết tủa có độ tan tăng khi đun nóng thì trước khi lọc, phải làm nguội và phải rửa bằng nước rửa nguội. Đối với kết tủa keo có độ tan bé như Fe(III) hiđroxit thì phải lọc nóng và rửa bằng nước rửa nóng để tránh sự pepti hóa.

§4.4. LỌC VÀ RỬA KẾT TỦA

Trong nhiều quy trình phân tích khối lượng người ta đề nghị để lắng dung dịch một thời gian trước khi lọc. Đối với kết tủa tinh thể việc để lắng có tác dụng thúc đẩy quá trình muồi, do đó kết tủa tách ra sạch hơn, to hạt, dễ lọc. Thời gian làm muồi có thể kéo dài từ nửa giờ đến 24 giờ. Tuy vậy, cần xem xét từng trường hợp cụ thể để tránh các sai số có thể xảy ra. Chẳng hạn, khi có sự kết tủa sau các ion lạ, thì nếu để tiếp xúc kết tủa với nước cái càng lâu thì lượng ion lạ bị kết tủa càng nhiều. Khi làm kết tủa nhôm dưới dạng hiđroxit bằng

amoniac dư, nếu để lắng lâu thì dung dịch sẽ hấp phụ khí cacbonic từ không khí tạo thành amoni cacbonat gây ra sự kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng cacbonat.

Đối với các kết tủa vô định hình thì sau khi đã đông tụ nên lọc ngay, vì việc để lắng lâu sẽ làm kết tủa chắc lại, rất khó rửa. Mặt khác, một số kết tủa lại tách ra từ dung dịch kiềm, nếu để lắng lâu thì các tạp chất từ thành bình sẽ kéo theo vào kết tủa do thủy tinh bị ăn mòn trong môi trường kiềm (ví dụ silic).

Để lọc kết tủa trong phân tích định lượng thường dùng chén lọc thủy tinh và giấy lọc. Các chén lọc được đánh số từ 1 đến 4 tùy theo kích thước lỗ : số 1 : đường kính lỗ từ 100 – 120μ ; số 2 : 40 – 50μ ; số 3 : 20 – 25μ ; và số 4 : < 10μ. Tùy theo dạng và kích thước hạt kết tủa mà chọn chén lọc có số thích hợp. Thường lọc bằng hút chân không. Sau khi lọc xong có thể làm khô và cân trực tiếp chén và kết tủa. Tuy vậy, chén lọc chỉ dùng được khi phải làm khô kết tủa ở nhiệt độ dưới 600°C.

Trong phân tích định lượng thường dùng giấy lọc không tàn tức là giấy lọc thường đã được xử lí bằng axit clohiđric và axit flohiđric. Sau khi nung xong lượng tàn còn lại chỉ từ 0,03 – 0,08*mg*. Kích thước lỗ giấy lọc từ 2 – 6μ. Giấy lọc dùng thích hợp để lọc các kết tủa keo có thể tích lớn. Không thể cân trực tiếp kết tủa với giấy lọc được mà phải nung để hóa tro giấy lọc. Ở đây có thể xảy ra quá trình khử chất phân tích bởi cacbon (ví dụ không thể nung AgCl trên giấy lọc "không tàn").

Khi lọc nên dùng phương pháp gạn kết hợp với rửa kết tủa. Mới đầu gạn phần lớn nước cái trên kết tủa. Sau đó thêm từng ít một nước rửa vào kết tủa trong cốc, đun nóng nếu cần thiết, để lắng và lại gạn dần nước rửa qua giấy lọc hoặc chén lọc. Nếu kết tủa có độ tan rất bé và có hiện tượng pepti hóa thì tốt nhất là nên rửa bằng nước cất nóng. Nếu kết tủa dễ chuyển thành trạng thái keo thì nên rửa bằng một dung dịch loãng chất điện li đông tụ thích hợp để khi xử lí về sau có thể đuổi dễ dàng. Ví dụ, dùng dung dịch NH_4NO_3 1 – 3% làm nước rửa

rất tiện, vì khi nung thì NH_4NO_3 bị phân hủy và sản phẩm phân hủy của nó không tạo hợp chất dễ bay hơi với các ion kim loại.

Nếu hợp chất kết tủa có độ tan lớn thì phải tìm cách làm hạn chế sự mất kết tủa khi rửa. Có thể rửa bằng nước rửa chứa thuốc thử có ion cùng tên với ion của kết tủa, nếu thuốc thử này được đuổi dễ dàng khi nung kết tủa. Nếu không, thì mới đầu vẫn rửa bằng dung dịch thuốc thử chứa ion cùng tên với ion của kết tủa để đuổi hết nước cái và tạp chất hấp phụ vào kết tủa, và sau đó rửa bằng ít nước cất nguội để đuổi hết lượng dư của dung dịch đã dùng để rửa.

Trong một số trường hợp người ta rửa bằng dung môi hữu cơ, ví dụ nước – rượu, nước – axeton để hạn chế độ tan của kết tủa.

Trong trường hợp việc rửa chỉ đơn thuần để đuổi tạp chất có trong nước cái bị giữ lại trong kết tủa, thì việc rửa đạt hiệu quả cao nhất nếu ta chia thể tích nước rửa thành từng phần nhỏ và rửa nhiều lần mà không nên rửa ít lần, mỗi lần lại dùng thể tích lớn.

Điều này có thể rút ra từ suy luận sau :

Nếu thể tích nước cái bị giữ lại trên kết tủa là v và nồng độ chất bẩn trong nước cái ban đầu là C_o *mol/l*, thể tích nước rửa là V thì nồng độ chất bẩn trong nước cái còn lại trên kết tủa sau lần rửa thứ nhất là :

$$C_1 = \frac{v}{V + v} C_o$$

Sau lần rửa thứ hai :

$$C_2 = \frac{vC_1}{V + v} = \left(\frac{v}{V + v}\right)^2 C_o$$

Sau lần rửa thứ n :

$$C_n = \left(\frac{v}{V + v}\right)^n C_o$$

và lượng chất bẩn còn lại trên kết tủa sau lần rửa thứ n là

$$W_n = C_n v = \left(\frac{v}{V+v}\right)^n vC_o$$

Thông thường $V \gg v$ nên W_n sẽ càng bé khi n càng lớn.

Ví dụ nếu $v = 1$, $C_o = 1$, $V = 25$, $n = 2$ thì

$$W = \left(\frac{1}{25+1}\right)^2 .1 \;.\; 1 = 1{,}5.10^{-3}g$$

nếu $V = 10$, $n = 5$ thì

$$W = \left(\frac{1}{10+1}\right)^5 .\; 1 \;.\; 1 = 7.10^{-6}g$$

Trong trường hợp kết tủa bị bẩn do hấp phụ bề mặt thì hiệu suất rửa giảm dần khi số lần rửa càng tăng. Về nguyên tắc không thể đuổi hoàn toàn ion hấp phụ được. Phương pháp rửa có hiệu quả ở đây là rửa bằng nước rửa có chứa ion có thể trao đổi với ion đối hấp phụ mà khi xử lí về sau có thể đuổi dễ dàng khỏi kết tủa.

§4.5. CHUYỂN DẠNG KẾT TỦA THÀNH DẠNG CÂN

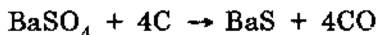
Để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân thường dùng phương pháp sấy khô và nung nhằm mục đích đuổi hết nước hấp phụ hoặc nước kết tinh, hoặc chuyển hoàn toàn thành hợp chất có thành phần xác định, hoặc phân hủy hoàn toàn tạp chất giữ lại trên kết tủa khi rửa. Một số kết tủa có thể chuyển dễ dàng thành dạng cân, bằng cách sấy khô ở nhiệt độ thường không cần đun nóng, bằng cách rửa kết tủa với dung môi hữu cơ như rượu, ete. Ví dụ, xác định natri dưới dạng muối natri uranyl axetat $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$. Nhiều kết tủa được chuyển thành dạng cân bằng cách sấy ở nhiệt độ khoảng 100°C. Ví dụ, có thể sấy khô các kết tủa kim loại tách ra khi điện phân, các kết tủa kim loại với thuốc thử hữu cơ, v.v...

Phương pháp phổ biến để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân là nung ở nhiệt độ từ 600°C – 1100°C.

Nếu thành phần hóa học của chất kết tủa không thay đổi khi chuyển sang dạng cân, ví dụ, các kết tủa $BaSO_4$, $PbSO_4$, AgCl v.v... thì không cần nung ở nhiệt độ quá cao. Ở đây chỉ cần nung ở nhiệt độ đủ hóa tro giấy lọc, hoặc đủ để đuổi hết nước bám vào bề mặt kết tủa, hoặc nằm trong các khe giữa các hạt kết tủa. Trong một số trường hợp việc nung ở nhiệt độ quá cao có thể làm xẩy ra các quá trình phụ. Ví dụ, khi nung $BaSO_4$ ở nhiệt độ quá cao thì kết tủa có thể bị phân hủy thành BaO và SO_3 (trên 800^oC).

Đối với các kết tủa bị thay đổi thành phần hóa học khi chuyển sang dạng cân thì phải nung ở nhiệt độ đủ cao. Ví dụ kết tủa Fe(III) hiđroxit chuyển hoàn toàn thành oxit Fe_2O_3 ở nhiệt độ 1000 - 1100^oC. Các sunfua kim loại chỉ chuyển thành oxit ở nhiệt độ rất cao.

Cùng một dạng kết tủa có thể chuyển thành các dạng cân khác nhau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau. Ví dụ dạng kết tủa canxi oxalat được chuyển thành các dạng cân $CaC_2O_4.H_2O$ (sấy ở 105 - 110°C) ; CaC_2O_4 (200°C) ; $CaCO_3$ (475 - 525°C) ; hoặc CaO (1100 - 1200°C). Khi nung phải chú ý tới các quá trình phụ có thể xảy ra, gây sai số phân tích, trong đó đáng chú ý là sự khử kết tủa và sự bay hơi. Có thể xảy ra sự khử khi nung trên ngọn lửa đèn khí hoặc đèn ét xăng cũng như khi hóa tro giấy lọc. Ví dụ, khi nung kết tủa $BaSO_4$ trong chén nung đậy nắp, do thiếu không khí nên tro giấy lọc sẽ khử một phần $BaSO_4$ thành BaS :



$$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$$

Để tránh sự khử phải áp dụng nhiều biện pháp, ví dụ cho nung lâu kết tủa khi có không khí để tiến hành oxi hóa lại sản phẩm đã bị khử. Hoặc sau khi đốt cháy giấy lọc thì làm nguội chén, thêm vài hạt NH_4NO_3 vào chén rồi mới nung tiếp tục v.v...

Một số hợp chất dễ bay hơi khi nung ở nhiệt độ cao, ví dụ AgCl, Mo_2O_3 v. v... Một số kết tủa tạo thành bởi thuốc thử hữu cơ, bị phân hủy khi nung, như các muối của các axit hữu cơ bị phân hủy thành oxit kim loại hoặc kim loại tự do. Một số

chất khi nung không có không khí bị thăng hoa mà không phân hủy, ví dụ kết tủa đỏ niken đimetylglioximat thăng hoa rõ rệt ở 250°C.

Khi nung ở nhiệt độ trên 600°C thì thường dùng chén sứ, Ni, Fe hoặc Pt.

Ở nhiệt độ cao có thể căn cứ màu sắc của chén platin mà suy đoán nhiệt độ nung :

Mầu		Nhiệt độ
Bắt đầu hóa đỏ	trong tối	545°
	ở ánh sáng thường	600°
Đỏ thẫm		700°
Bắt đầu đỏ anh đào (đỏ mận)		800°
Đỏ anh đào		900°
Đỏ chói		1000°
Da cam		1100°
Da cam - chói		1200°
Trắng		1300°
Trắng chói		1400°
Trắng chói, lóe mắt		1500 - 1600°C.

Đối với các chén khác (sứ, sắt, Ni) cũng có thể dùng gần đúng thang nhiệt độ này.

Chén platin có ưu điểm lớn là nhiệt độ nóng chảy cao nhất (1755°C), không phản ứng với oxi không khí, với hầu hết các axit ; có thể dùng để nung với Na_2CO_3, có độ dẫn nhiệt cao, nhiệt dung thấp, hấp phụ rất ít hơi nước trong không khí. Nhược điểm lớn là đắt tiền, mềm, dễ bị biến dạng, tác dụng với hầu hết các kim loại để tạo thành hợp kim. Vì vậy, phải đặt chén platin nóng đỏ trên giá bằng platin hoặc thạch anh. Khi gắp chén nóng đỏ phải dùng cặp có đầu mút platin. Khi làm nguội đến nhiệt độ phòng thì có thể gắp bằng cặp niken (không được dùng cặp sắt hoặc cặp sắt chỉ mạ niken) Pt cũng tác dụng với rất nhiều phi kim như P, As, Si, C, S và nhiều

hợp chất khác như các photphat, các sunfua, các oxit, peoxit, hiđroxit kiềm, kiềm thổ, tali, các xianua, các nitrat kiềm, kiềm thổ, nước cường toan, $FeCl_3$ trong HCl v.v... ; không được nung một chất chưa biết thành phần trong chén platin.

Chén bạc có độ nóng chảy thấp (981°C) được dùng khi cần đun nóng chảy với kiềm hoặc làm bay hơi các dung dịch kiềm.

Chén niken, sắt dùng chủ yếu để đun chảy với natri peoxit Na_2O_2. Chén sắt không dùng đun chảy được quá 6 lần, nhưng ưu điểm là giá thành rẻ.

§4.6. SỰ HÚT ẨM CỦA KẾT TỦA

Kết tủa sau khi sấy và nung phải được làm nguội trước khi cân. Ở đây thường xẩy ra quá trình kết tủa hấp phụ hơi nước từ khí quyển. Nguyên nhân hút ẩm có thể là do sự hấp phụ nước vào bề mặt các hạt rắn và trong các vi mao quản của các gen sau khi sấy hoặc nung (ví dụ các kết tủa nhôm oxit, silicagen). Sự hút ẩm cũng có thể do sự tạo thành các tinh thể ngậm nước (ví dụ $CaCl_2$ khan hút ẩm tạo thành $CaCl_2.6H_2O$) hoặc sự tạo thành các hợp chất hóa học mới (ví dụ anhiđrit photphoric (hút ẩm tạo thành HPO_3 v.v.).

Sau khi sấy hoặc nung phải làm nguội kết tủa và chén trong bầu khí quyển khô. Thường dùng các bình làm khô có nạp chất hút ẩm. Cần nhớ rằng, trong khí quyển, cân bằng với các chất làm khô đều có một lượng hơi nước xác định. Trong bảng 4.1 có ghi lượng hơi nước (*mg*) trong 1 lít không khí cân bằng với các chất hút ẩm khác nhau (trong bình hút ẩm)

Khi chọn chất làm khô phải chú ý đến độ ẩm của khí quyển trong bình làm khô khi cân bằng. Trong số các chất làm khô thường dùng có ghi trong bảng 4.1 thì P_2O_5 là chất hút ẩm mạnh nhất. Tuy vậy, sau một thời gian hút ẩm có hình thành một lớp axit metaphotphoric ở bề mặt dẫn tới khả năng hút ẩm tiếp tục bị kém đi ; $CaCl_2$ "khan" bán ở thị trường thường chứa một lượng nước nhất định, vì vậy khí quyển cân bằng với $CaCl_2$ này chứa lượng hơi nước tương ứng với khí quyển cân

bằng trên $CaCl_2.H_2O$. Thường dùng loại $CaCl_2$ đã được nung ở nhiệt độ vừa phải 200 - 300°C, vì tốc độ thiết lập cân bằng hơi nước trên $CaCl_2$ này nhanh hơn đối với loại đã được nung quá điểm nóng chảy (772°).

Bảng 4.1

Mức độ hút ẩm của một số chất làm khô

Chất làm khô	Lượng *mg* H_2O trong 1 lít không khí của bình hút ẩm nạp chất làm khô	Chất làm khô	Lượng *mg* H_2O trong 1 lít không khí của bình hút ẩm nạp chất làm khô
$CaCl_2 . H_2O$	1,5	$CaSO_4$ khan	0,005
NaOH thanh	0,80	CaO	0,003
$CaCl_2$ khan	0,36	H_2SO_4	0,0025
Silicagen	0,03	(d = 1,838)	
$Mg(ClO_4)_2 . 3H_2O$	0,03	$Mg(ClO_4)_2$ khan	0,002
KOH thanh	0,014	P_2O_5	0,000025
Al_2O_3	0,005		

H_2SO_4 đặc có tính oxi hoá mạnh, trong không khí có màu thẫm do có bụi rơi vào và sản phẩm oxi hoá là SO_2 có thể làm bẩn chất phân tích hoặc xảy ra phản ứng phụ ; khả năng hút ẩm cũng thay đổi theo độ loãng.

Cần chú ý rằng, khi mở nắp bình làm khô thì không khí ẩm ở ngoài sẽ thay thế một phần không khí khô trong bình làm khô và phải một thời gian sau mới thiết lập được cân bằng.

§4.7. PHẠM VI ỨNG DỤNG CỦA PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Nói chung, phương pháp phân tích khối lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi xác định các cấu tử lượng lớn và

trung bình. Đối với đa số các phương pháp khối lượng, sai số thường dao động trong giới hạn từ 0,2 – 0,4%. Khi sử dụng các cân vi phân tích cho phép cân đến $\pm 1.10^{-5}$ và $\pm 1.10^{-6}g$ và dùng mọi biện pháp để loại bỏ các sai số khác thì có thể nâng độ chính xác phân tích khối lượng lên tới 0,01%. Tuy vậy chỉ trong các phép phân tích đặc biệt, như xác định khối lượng nguyên tử, mới yêu cầu về độ chính xác cao như vậy.

Nhược điểm lớn của phân tích khối lượng là thời gian phân tích quá dài, không thích hợp khi cần phân tích nhanh như trong phép phân tích kiểm tra sản xuất. Phương pháp khối lượng cũng ít dùng khi phân tích các đối tượng phức tạp vì khi ấy phải tiến hành một loạt thao tác tách trước các cấu tử cản trở, điều này làm phức tạp và càng kéo dài thời gian phân tích.

Bảng 4.2

Dạng kết tủa và dạng cân trong một số trường hợp phân tích khối lượng

Nguyên tố xác định	Dạng kết tủa	Dạng cân
Kali	$KClO_4$	$KClO_4$
Canxi	CaC_2O_4	CaO
Nhôm	$Al(OH)_3$ ($Al_2O_3 . nH_2O$)	Al_2O_3
Silic	H_2SiO_3 ($SiO_2 . nH_2O$)	SiO_2
Photpho	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$
Lưu huỳnh	$BaSO_4$	$BaSO_4$
Clo	$AgCl$	$AgCl$
Bạc	$AgCl$	$AgCl$
Kẽm	$ZnNH_4PO_4$	$Zn_2P_2O_7$
Crom	$Cr(OH)_3$ ($Cr_2O_3 . nH_2O$)	Cr_2O_3
Mangan	$MnO(OH)_2$	Mn_2O_3
Sắt	$Fe(OH)_3$ ($Fe_2O_3 . nH_2O$)	Fe_2O_3
Coban	CoS	$CoSO_4$
Niken	Niken đimetylglioximat $Ni(Dim)_2$	Niken đimetylglioximat $Ni(Dim)_2$

Vì vậy phân tích khối lượng chỉ dùng khi yêu cầu về độ chính xác cao và là yêu cầu chủ yếu của phép phân tích, mà không cần chú ý yếu tố thời gian, ví dụ khi cần xác định thành phần các chất khoáng mới, các hợp chất tổng hợp mới, phân tích các mẫu chuẩn để kiểm tra các phương pháp phân tích mới v.v...

Trong bảng 4.2 có ghi dạng kết tủa và dạng cân trong một số trường hợp phân tích khối lượng của một số nguyên tố thường gặp

§4.8. VÍ DỤ THỰC HÀNH VỀ PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

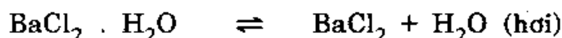
I – Xác định nước kết tinh trong $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

1. Nguyên tắc

Các tinh thể $BaCl_2$ ngậm nước nằm cân bằng với hơi nước theo các quá trình sau :



$$BaCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot H_2O + H_2O \text{ (hơi)}$$



$$BaCl_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons BaCl_2 + H_2O \text{ (hơi)}$$

Áp suất của hơi nước thay đổi tùy theo nhiệt độ :

t^o : (^oC)	p, $mm\,Hg$
25	2,5
40	3,8
50	30,15
80	52,50
100	271,30

Thực nghiệm cho thấy có thể đuổi hoàn toàn nước trong muối $BaCl_2.2H_2O$ ở nhiệt độ 130^oC

Để xác định nước kết tinh trong $BaCl_2.2H_2O$, người ta dùng phương pháp gián tiếp dựa trên việc sấy muối ở nhiệt độ trên 110^oC để đuổi hết nước và dựa vào lượng cân của muối trước và sau khi sấy để tính hàm lượng % của nước kết tinh.

2. Hóa chất, dụng cụ

– $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

– Lọ cân thủy tinh có nắp

3. Cách xác định

a) Rửa sạch lọ cân. Đặt lọ cân và nắp vào tủ sấy ở nhiệt độ 130 ± 5°C. Sau 15 – 20 phút mang bình làm khô lại cạnh tủ sấy. Dùng một tờ giấy sạch gấp thành băng nhỏ và dầy. Cầm lọ cân và nắp cho vào bình làm khô. Đậy nắp bình làm khô lại và dùng hai tay giữ yên nắp trong 5 phút. Sau đó, mang cẩn thận bình làm khô vào phòng cân và đợi thêm 25 phút nữa. Sau đó cân chính xác lọ cân và nắp (khối lượng *Gg*).

b) Cân một lọ cân khác trên cân kĩ thuật và lấy lượng cân $BaCl_2.2H_2O$ vào lọ cân này sao cho lượng muối vào cỡ 1,5*g*. Trút cẩn thận lượng muối này vào lọ cân đã xác định khối lượng ở trên. Cân chính xác lọ cân và muối.

c) Mở nắp lọ cân và đặt lọ cân và nắp vào tủ sấy rồi sấy ở nhiệt độ 130 ± 5°C trong 1 giờ. Sau đó, lại lấy lọ cân ra và đậy nắp lại rồi cho vào bình làm khô và đưa vào phòng cân. Sau khi để nguội 30 phút, nhắc lọ cân ra, khẽ mở nắp lọ cân rồi đậy lại và cân chính xác.

d) Lại đưa lọ cân vào tủ sấy và sấy thêm 40 phút nữa. Làm nguội và lại cân chính xác như trên. Nếu kết quả hai lần cân chỉ chênh nhau 0,1 – 0,2*mg* thì coi như nước đã bị đuổi hết. Nếu không, thì phải tiếp tục sấy, làm nguội rồi cân lại đến khi thu được khối lượng không đổi.

Ghi kết quả phân tích theo mẫu sau :

Vật cân	Kết quả cân			
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Giá trị trung bình
1. Lọ cân 2. Lọ cân + $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 3. Lọ cân + $BaCl_2$ (1) 4. Lọ cân + $BaCl_2$ (2)				

Tính kết quả

1. Khối lượng lọ cân : G_o
2. Khối lượng lọ cân + $BaCl_2.2H_2O$: G_1
3. Khối lượng lọ cân + $BaCl_2$: G_2
4. Khối lượng $BaCl_2.2H_2O$: $G_1 - G_o$
5. Khối lượng nước : $G_1 - G_2$
6. % H_2O trong $BaCl_2 . 2H_2O$:

$$\%H_2O = \frac{G_1 - G_2}{G_1 - G_o} . 100\%$$

Thành phần lí thuyết : $\frac{2H_2O . 100}{BaCl_2 . 2H_2O} = 14,75\%$

II - Định lượng bari trong $BaCl_2 . 2H_2O$

1. Nguyên tắc

Nguyên tắc của việc xác định khối lượng ion Ba^{2+} là làm kết tủa nó dưới dạng bari sunfat. Lọc kết tủa, rửa sạch, sấy khô, nung rồi cân. Khi định lượng cần chú ý các điều kiện sau :

a) Kết tủa $BaSO_4$ có độ tan rất bé, cỡ 0,29*mg* ở 25°*C* và ≈ 0,4*mg* ở 100°*C* trong 100*ml* dung dịch. Bởi vì độ tan của kết tủa trong dung dịch khi đun nóng không chênh lệch nhiều so với độ tan trong dung dịch khi nguội, vì vậy người ta thường rửa kết tủa bằng nước nóng.

b) Độ tan tăng khi nồng độ HCl trong dung dịch làm kết tủa tăng. Ví dụ, ở nhiệt độ thường độ tan của $BaSO_4$ trong 100*ml* nước là 0,4*mg*, trong HCl 0,1*M* là 1*mg* và trong HCl 1*M* là 8,7*mg*.

Tuy vậy, sự có mặt của lượng ít HCl trong dung dịch làm ngăn ngừa sự kết tủa các muối bari ít tan trong dung dịch trung tính hoặc kiềm (ví dụ các muối cacbonat, photphat). Việc làm kết tủa trong môi trường axit cũng làm giảm cộng kết bari hiđroxit. HCl có mặt tạo điều kiện để thu được kết tủa chắc,

lắng nhanh, dễ lọc. Thường tiến hành làm kết tủa trong dung dịch HCl 0,05*M*.

c) Nguồn gốc sai số khá phổ biến khi xác định khối lượng bari dưới dạng $BaSO_4$ là sự cộng kết các ion lạ có mặt trong dung dịch. Các anion (Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- v.v...) bị cộng kết dưới dạng muối bari. Các cation kim loại kiềm, canxi, Fe(III) bị cộng kết dưới dạng muối sunfat, hoặc hiđrosunfat. Một số cation có bán kính gần bằng bán kính của ion Ba^{2+} có thể xâm nhập vào kết tủa $BaSO_4$ do tạo thành dung dịch rắn (K^+, Sr^{2+}, Pb^{2+}).

d) Kích thước tinh thể $BaSO_4$ phụ thuộc nồng độ thuốc thử, và tuổi của thuốc thử.

2. Hóa chất, dụng cụ

- $BaCl_2.2H_2O$
- HCl 0,10*M*
- H_2SO_4 0,020*M*
- $AgNO_3$ 0,010*M*
- HNO_3 2,0*M*
- Chén nung bằng sứ
- Giấy lọc không tàn băng xanh.
- Bese 200*ml*
- Bese 250*ml*
- Mặt kính đồng hồ
- Đũa thủy tinh
- Bình hình trụ chia độ, 10*ml*
- Cặp gắp chén nung
- Nước cất

3. Phương pháp định lượng

Cân chính xác một lượng cân $BaCl_2.2H_2O$ để sau khi hòa tan vào 100*ml* nước thì được dung dịch $BaCl_2$ cỡ 0,01*M* (hòa tan trong bese 250*ml*).

Thêm vào dung dịch trên 10*ml* HCl 0,1*M*. Đặt cốc đựng dung dịch phân tích và dung dịch thuốc thử (cỡ 100*ml* H_2SO_4 0,02*M*) trên bếp điện. (Lượng H_2SO_4 phải tính trước để bảo đảm làm kết tủa hoàn toàn Ba^{2+} và còn dư 20%). Đun nóng dung dịch đến gần sôi (≈ 90°*C*). Dùng đũa thủy tinh rót nhanh một phần lớn H_2SO_4 vào cốc $BaCl_2$ và khuấy nhanh trong 2 – 3 phút. Sau đó, ngừng khuấy và cho kết tủa lắng xuống. Thêm tiếp cho hết phần H_2SO_4 còn lại. Nếu kết tủa chưa xuất hiện hoặc chưa tách ra hoàn toàn thì phải đặt cốc trên nồi đun cách thủy và đun trong 5 phút.

Sau đó, kiểm tra sự kết tủa hoàn toàn (thêm vài giọt H_2SO_4 vào phần nước trong trên kết tủa và quan sát xem có đục không). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ (không được nhấc đũa thủy tinh ra khỏi cốc) và để yên trên nồi đun cách thủy chừng 1 – 2 giờ. Ước lượng lượng kết tủa xuất hiện để chọn giấy lọc không tàn có đường kính thích hợp. Gấp giấy lọc, cho vào phễu lọc. Mới đầu gạn phần nước trong ở trên kết tủa cho chảy qua giấy lọc. Sau đó dùng nước nóng để rửa kết tủa trong cốc rồi lại để lắng và gạn phần nước trong lên giấy lọc. Sau vài lần rửa thì chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc và tiếp tục rửa kết tủa trên giấy lọc bằng nước nóng đến khi không thấy vết ion Cl^- trong nước rửa (thử bằng dung dịch $AgNO_3$ đã được axit hóa bằng HNO_3). Tổng lượng nước rửa vào khoảng 200*ml*. Nung trước chén nung, làm nguội, cân chính xác để lấy khối lượng chén không. Cho giấy lọc và kết tủa vào chén. Làm khô trong tủ sấy và sau đó nung cẩn thận trong lò điện ở nhiệt độ 900 – 950°C (mới đầu đặt chén ở cửa lò nung, sau khi giấy hóa tro thì đưa chén vào trong lò). Sau khi nung làm nguội chén trong bình làm khô rồi cân.

Sau đó lại nung tiếp 15 – 20 phút nữa rồi lại cân cho tới khi khối lượng các lần cân không chênh lệch nhau quá 0,2*mg*

Tính hàm lượng % bari trong mẫu $BaCl_2 . 2H_2O$.

Mẫu ghi kết quả phân tích

Vật cân	Kết quả cân			
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Giá trị trung bình
Cân $BaCl_2 . 2H_2O$ 1. Lọ cân 2. Lọ cân + $BaCl_2 . 2H_2O$				
Cân chén nung Chén không sau khi nung lần 1 lần 2 ...				
Chén + $BaSO_4$ Chén + $BaSO_4$ sau khi nung lần 1 lần 2 ...				

Khối lượng lọ cân : G_1

Khối lượng lọ cân + $BaCl_2.2H_2O$: G_2

Khối lượng $BaCl_2.2H_2O$: $G_2 - G_1$

Khối lượng chén nung : G_3

Khối lượng chén nung + $BaSO_4$: G_4

Khối lượng $BaSO_4$: $G_4 - G_3$

% Ba trong $BaCl_2.2H_2O$:

$$\frac{G_4 - G_3}{G_2 - G_1} \cdot \frac{Ba}{BaSO_4} \cdot 100\%$$

III – Định lượng sắt trong phèn sắt (III) amoni

1. Nguyên tắc

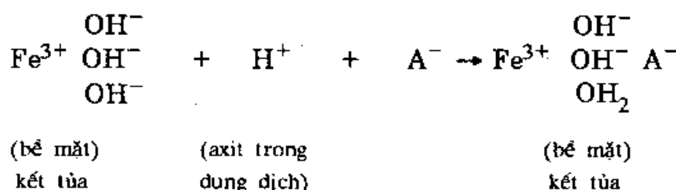
Làm kết tủa sắt hiđroxit từ dung dịch chứa ion Fe(III) khi đun nóng bằng amoniac dư. Lọc kết tủa, rửa, nung để chuyển thành Fe (III) oxit rồi cân.

a) Tính chất của Fe(III) hidroxit

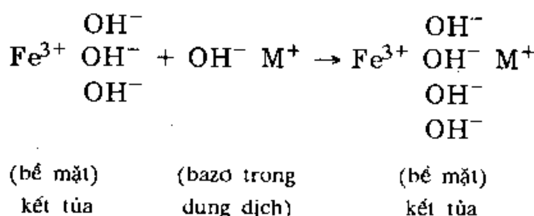
– Nếu thêm nhanh amoniac vào dung dịch Fe (III) khi nguội thì tạo thành kết tủa sắt (III) hiđroxit vô định hình có thành phần bất định. Khi làm muồi thì kết tủa chuyển một phần thành trạng thái tinh thể goetit α–FeOOH và hematit α–Fe_2O_3. Trong một số điều kiện làm muồi đặc biệt thì có các tinh thể β–FeOOH và γ–FeOOH tạo thành. Khi làm kết tủa từ dung dịch nóng thì có α–Fe_2O_3 tạo thành. Kết tủa sắt (III) hiđroxit có độ tan rất bé. Tích số tan của sắt (III) hiđroxit vô định hình mới chế ở nhiệt độ thường là 10^{-37}. Khi để muồi thì độ tan giảm do kích thước hạt tăng. Tích số tan của α–Fe_2O_3 là $10^{-42,5}$. Ngay cả trong dung dịch axit yếu độ tan của sắt (III) hiđroxit cũng không lớn. Chẳng hạn, ở pH = 4 độ tan không lớn hơn 0,02*mg/l* Fe. Do đó, khi xác định khối lượng sắt thì sự mất mát sắt do việc làm kết tủa không hoàn toàn hoặc do hòa tan khi rửa kết tủa là không đáng kể.

– Kết tủa sắt (III) hiđroxit có bề mặt lớn, và là loại kết tủa keo đông tụ điển hình. Kết tủa giữ lại một lượng lớn nước hấp phụ. Để làm đông tụ kết tủa keo cần làm kết tủa ở nhiệt độ sôi và giữ dung dịch ở nhiệt độ 100°C một thời gian, sau khi làm kết tủa.

Khi làm kết tủa trong môi trường axit yếu thì kết tủa có khuynh hướng hấp phụ anion :



Độ hấp phụ tăng khi điện tích anion tăng và khi nồng độ ion H^+ tăng. Trong môi trường kiềm thì kết tủa hấp phụ cation



Vì vậy, khi làm kết tủa trong amoniac dư thì xẩy ra sự cộng kết cation. Độ hấp phụ tăng khi điện tích các cation tăng, và độ tan của các hiđroxit giảm. Lượng dư ion NH_4^+ làm giảm sự cộng kết các cation. Khi có mặt các cation hóa trị hai (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} v.v...) thì cần sử dụng hợp lí lượng dư ít amoniac và lượng lớn muối amoni để thay thế các ion hóa trị hai cộng kết bằng các ion amoni.

– Để lọc kết tủa keo sắt (III) hiđroxit nên dùng giấy lọc, và lọc bằng phương pháp gạn. Nên rửa bằng nước nóng hoặc dung dịch NH_4Cl 1%. Không nên rửa ngắt quãng, vì kết tủa có thể bị khô rồi co lại và nứt ra thành khe và khi rửa lại thì nước rửa sẽ chảy theo khe và kết tủa không được rửa sạch nữa.

b) Tính chất của sắt (III) oxit

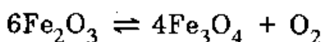
Khi nung ở nhiệt độ cao (800° – 1000°C) thì sắt (III) hiđroxit sẽ chuyển thành sắt (III) oxit :



$$Fe_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow Fe_2O_3 + xH_2O$$

Việc nung kết tủa phải được thực hiện ở điều kiện có đủ oxi, nếu không , thì có thể xẩy ra sự khử sắt (III) oxit thành sắt từ oxit hoặc sắt kim loại, bởi cacbon tạo thành ở giai đoạn hóa tro giấy lọc, hoặc bởi khí khử khi nung bằng đèn khí.

Ở nhiệt độ quá cao sắt (III) oxit cũng bị chuyển một phần thành sắt từ oxit :



$$6Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4Fe_3O_4 + O_2$$

Ví dụ, khi nung một mẫu sắt (III) oxit nguyên chất ở 1100°C đến khối lượng không đổi thì khối lượng mẫu hụt đi 0,004% tương ứng với sự tạo thành 0,12% sắt từ oxit.

Các sản phẩm khử của sắt (III) oxit khi nung tiếp tục ở không khí sẽ chuyển chậm trở lại sắt (III) oxit.

2. Hóa chất, dụng cụ

- Phèn sắt - amoni $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$
- HCl 1 : 1
- HNO_3 đặc
- NH_3 1 : 1
- $AgNO_3$ 0,01*M*
- $K_3Fe(CN)_6$ 0,01 - 0,02%
- Cốc (bese) 400 *ml*
- Bese 200 *ml* (3 - 4 cái)
- Đũa thủy tinh
- Pipet chia độ 5*ml*
- Phễu lọc
- Chén nung (sứ)
- Giấy lọc băng trắng hoặc đỏ không tàn
- Nước cất

3. Phương pháp định lượng

Phương pháp xác định khối lượng sắt ít được dùng trong thực tế vì nhiều nguyên tố có thể kết tủa được bởi amoniac. Phương pháp chỉ có ý nghĩa khi phân tích hệ thống các silicat. Bài thực hành này có mục đích minh họa việc kết tủa bằng amoniac và cách xử lí một kết tủa ở trạng thái keo, vô định hình.

Cân chính xác khoảng 1*g* phèn sắt amoni $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (hoặc một lượng mẫu đủ chứa 0,15 - 0,2*g* Fe) và cho vào cốc thủy tinh pirex 400*ml*. Hòa tan bằng cách thêm dần đến

40 – 50*ml* nước và 20*ml* HCl 1 : 1. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ. Đun cẩn thận dung dịch đến sôi. Dùng pipet chia độ 5*ml* lấy độ 1*ml* HNO_3 đặc (16*M*) và thêm từng giọt vào dung dịch sôi : Mới đầu dung dịch sắt (II) sunfat sẽ hóa thẫm do tạo thành $FeSO_4.NO$ và sau đó bị phân hủy chuyển thành sắt (III) sunfat màu vàng. Tiếp tục đun sôi (độ 3 – 5 phút) đến khi dung dịch có màu vàng hẳn. Kiểm tra sự oxi hóa hoàn toàn Fe(II) thành Fe(III) bằng cách lấy 1 giọt nhỏ dung dịch cho vào ống nghiệm, pha loãng với nước, đưa 1 giọt dung dịch loãng lên tấm sứ và thử với dung dịch kali ferixianua) 0,01 – 0,02% mới chế. Nếu có màu xanh xuất hiện thì chứng tỏ Fe(II) chưa bị oxi hóa hoàn toàn và cần phải thêm tiếp tục HNO_3 vào cốc và đun sôi cho đến khi oxi hóa hoàn toàn.

Rửa mặt kính đồng hồ, cho nước rửa vào cốc rồi pha loãng dung dịch trong cốc đến 200*ml*. Đun đến gần sôi. Rót chậm dung dịch amoniac 1 : 1 từ một cốc khác vào dung dịch Fe(III), đồng thời khuấy đều cho tới khi xuất hiện mùi amoniac (sau khi đun sôi dung dịch đến hết khói).

Ngừng đun và để yên dung dịch cho kết tủa lắng xuống. Sau đó gạn phần nước trong ở trên kết tủa qua phễu giấy lọc không tàn đường kính 9*cm* (băng trắng hoặc băng đỏ). Khi gạn cố gắng giữ cho kết tủa ở lại trong cốc. Rửa kết tủa bằng cách gạn 3 – 4 lần, mỗi lần với 75 – 100 *ml* nước nóng. Sau đó chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Vết các hạt kết tủa còn dính vào thành cốc bằng một mẩu giấy lọc không tàn và cho mẩu giấy này vào phễu. Rửa kết tủa trên giấy bằng nước nóng cho tới khi thử nước rửa bằng dung dịch $AgNO_3$ (đã được axit hóa bằng axit nitric) thì không thấy xuất hiện kết tủa AgCl (hoặc chỉ thấy hơi đục).

Làm khô phễu trong tủ sấy ở 100°*C*. Lấy giấy lọc ra khỏi phễu và cho vào chén sứ đã được nung và xác định khối lượng. Đặt chén vào cửa lò nung và theo dõi quá trình hóa tro giấy lọc (không được bốc lửa).

Chuyển chén vào trong lò và nung ở nhiệt độ 800 – 900°C trong 20 phút. Sau đó làm nguội chén và cân. Lại nung tiếp

chén 10 – 15 phút và cân cho tới khối lượng các lần cân không chênh lệch nhau quá 0,2*mg*.

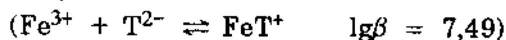
Ghi kết quả cân theo mẫu ở trang 86

Tính thành phần % của Fe trong mẫu.

IV – Định lượng Niken trong thép

1. Nguyên tắc

Làm kết tủa Ni^{2+} (khi có Fe^{3+}) bằng dung dịch đimetylglioxim trong rượu. Che Fe^{3+} bằng ion tatrat



$$(Fe^{3+} + T^{2-} \rightleftharpoons FeT^{+} \qquad \lg\beta = 7,49)$$

2. Hóa chất dụng cụ

- Mẫu thép (cân lượng mẫu chứa 25 – 35*mg* niken)
- HCl 1 : 1
- HNO_3 1 : 1
- Axit tatric 20%
- NH_3 đặc
- Dung dịch đimetylglioxim trong rượu
- $AgNO_3$ 0,01*M*
- Bese 400*ml*
- Bình đong 100*ml*, 25*ml*, 20*ml*, 10*ml*
- Chén lọc thủy tinh số 3

3. Phương pháp định lượng

Cân chính xác một lượng mẫu thép chứa cỡ 25 – 35*mg* Ni, cho vào bese 400 – 500*ml* ; Hòa tan mẫu khi đun nóng với 60*ml* HCl 1 : 1

Thêm cẩn thận 10*ml* HNO_3 1 : 1 và đun sôi dung dịch cho đến khi đuổi hết nitơ oxit. Pha loãng dung dịch thành 200*ml*, đun đến gần sôi, thêm 25*ml* dung dịch axit tatric 20% (hòa tan 25*g* axit tatric trong 100*ml* nước. Trước khi dùng cần phải lọc nếu thấy dung dịch không trong).

Trung hòa dung dịch bằng NH_3 đặc cho tới khi có mùi NH_3 trong hơi bốc lên. Thêm tiếp 1*ml* NH_3 nữa. Nếu thấy có kết tủa thì phải lọc, rửa bằng dung dịch NH_4Cl khi có ít NH_3. Tập hợp tất cả nước rửa vào nước lọc.

Axit hóa dung dịch thu được bằng HCl và đun nóng đến ~ 70°*C*. Thêm 20*ml* dung dịch đimetylglioxim trong rượu. (Hòa tan 1 gam đimetylglioxim trong 1 lit etanol 95%).

Kiềm hóa dung dịch bằng NH_3 cho đến có mùi. Thêm tiếp 1*ml* NH_3 nữa. Để yên kết tủa trong 30 phút ở 60°*C* và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Lọc kết tủa qua một chén lọc thủy tinh (đã được cân trước), rửa kết tủa với nước lạnh cho sạch hết vết Cl^- (thử với $AgNO_3$). Làm khô kết tủa bằng cách sấy chén ở 110° – 120°*C* cho tới khối lượng không đổi. Tính % niken trong thép.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Nêu các yêu cầu đối với phản ứng kết tủa dùng trong phân tích khối lượng.
2. Nêu các yêu cầu đối với dạng kết tủa và dạng cân.
3. Để định lượng Cl^- người ta làm kết tủa Cl^- dưới dạng AgCl. Sau đó làm khô và cân. Giải thích tại sao phải tuân theo các yêu cầu thực nghiệm sau đây :

   a) Thêm rất chậm $AgNO_3$ khi khuấy mạnh

   b) Đun sôi dung dịch chứa kết tủa và để yên vài giờ rồi mới lọc.

   c) Dùng nước rửa có chứa HNO_3.

   d) Không được để kết tủa tiếp xúc lâu với ánh sáng mặt trời.
4. Để định lượng canxi thì dạng cân nào sau đây cho kết quả tốt hơn : CaC_2O_4 ; CaO ; $CaSO_4$; CaF_2 (nghĩa là đối với một lượng canxi đã cho sẽ thu được khối lượng kết tủa lớn nhất).
5. Chuẩn hóa dung dịch H_2SO_4 theo phương pháp khối lượng bằng cách làm kết tủa ion SO_4^{2-} dưới dạng $BaSO_4$.

   Biết rằng 50,00*ml* dung dịch axit cho ta 405,6 *mg* $BaSO_4$. Tính nồng độ *mol/l* của H_2SO_4.

6. Nước biển chứa 885 *ppm* S (dưới dạng SO_4^{2-}). Tính khối lượng $BaSO_4$ có thể thu được từ 1 lít nước biển.

7. Tính thể tích dung dịch dimetylglioxim $C_4H_8N_2O_2$ nồng độ P_v^w = 1% cần để làm kết tủa Ni^{2+} từ dung dịch Ni^{2+} chứa 50*mg* Ni, biết rằng đã dùng dư 5% thuốc thử so với lượng cần thiết tính theo lí thuyết để kết tủa hoàn toàn niken.

8. Tính thể tích $BaCl_2$ 0,0600*M* cần để làm kết tủa hết SO_4^{2-} từ dung dịch thu được khi hòa tan 1,010 *gam* mẫu chứa 20% S (ở dạng SO_4^{2-}). Cần phải dùng dư 20% thuốc thử so với lượng tính theo lí thuyết.

9. Từ 0,5606 *g* quặng kẽm ta thu được 0,7506*g* $Cd_2P_2O_7$ và $Zn_2P_2O_7$. Từ hỗn hợp này ta thu được $ZnSO_4$ và chuyển ra ZnO thì được 0,3983*g*. Tính % khối lượng của Zn và Cd trong quặng.

10. Chế hóa 0,75*g* mẫu thuốc trừ sâu DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) với HNO_3 bốc khói, và làm kết tủa clo thoát ra dưới dạng AgCl được 0,239 *g* AgCl.

    Tính % khối lượng DDT có trong thuốc trừ sâu.

Chương 5

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

§5.1. CÁC ĐỊNH NGHĨA VÀ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Theo nguyên tắc chung, để phân tích một chất A người ta tìm cách chuyển nó vào dung dịch bằng một dung môi thích hợp (nước, axit, kiềm v.v..). Sau đó lấy chính xác $V_A ml$ dung dịch thu được và thêm dần từng ít một thuốc thử B vào dung dịch cho đến khi B phản ứng vừa hết với A và trong dung dịch không còn dư A hoặc B. Biết nồng độ chất B là C_{N_B} và thể tích V_B của nó đã dùng trong phản ứng, ta có thể tính dễ dàng nồng độ đương lượng của chất A :

$$C_{N_A} = \frac{V_B.C_{N_B}}{V_A} \qquad (5.1)$$

Dung dịch A cần xác định nồng độ được gọi là *dung dịch cần chuẩn*. Dung dịch B đã biết nồng độ chính xác và được dùng để xác định nồng độ các dung dịch khác được gọi là *dung dịch chuẩn*. Quá trình thêm dần thuốc thử B vào dung dịch cần chuẩn được gọi là *quá trình chuẩn độ*. Khi lượng chất B đã cho vào đủ để phản ứng vừa hết với toàn bộ chất A có trong dung dịch thì ta nói rằng phép chuẩn độ đã đạt đến *điểm tương đương*. Trong chuẩn độ thể tích người ta thường dựa vào một tín hiệu nào đó (ví dụ sự đổi màu, sự xuất hiện kết tủa v.v..) của một trong các chất tham gia phản ứng hoặc một chất phụ có trong dung dịch. Chất thay đổi tín hiệu khi chuẩn độ được gọi là *chất chỉ thị*. Bởi vì trong thực tế, chúng ta thường

ngừng chuẩn độ khi chất chỉ thị thay đổi tín hiệu, vì vậy thời điểm tại đó chất chỉ thị đổi tín hiệu được gọi là điểm *kết thúc chuẩn độ* hoặc *điểm dừng chuẩn độ*. Trong thực tế, điểm dừng chuẩn độ có thể không trùng với điểm tương đương và điều đó gây ra *sai số chuẩn* độ. Sai số chuẩn độ thường do hai yếu tố :

– do sử dụng chất chỉ thị không thích hợp (sai số chỉ thị)

– do kĩ thuật chuẩn độ : sử dụng các pipet, buret không đúng, giọt dung dịch ở buret ra quá lớn v.v.. Trong các phương pháp phân tích thể tích, phải nghiên cứu các yếu tố có thể làm giảm sai số đến mức thấp nhất.

§5.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Các phản ứng chuẩn độ dùng trong phân tích thể tích phải thỏa mãn các yêu cầu sau đây :

1. Tốc độ phản ứng phải đủ lớn. Trong thực tế các phản ứng tạo kết tủa, đặc biệt là trong các dung dịch loãng, không phải bao giờ cũng xảy ra nhanh. Nhiều phản ứng oxi hóa – – khử cũng xảy ra không đủ nhanh. Trong một số trường hợp người ta thường phải thay đổi một số yếu tố có lợi cho việc tăng tốc độ phản ứng, ví dụ thêm rượu để làm tăng tốc độ xuất hiện kết tủa, thêm chất xúc tác hoặc thay đổi nhiệt độ để làm tăng tốc độ các phản ứng oxi hóa–khử v.v..

2. Phản ứng chuẩn độ phải xảy ra theo đúng hệ số hợp thức của phương trình phản ứng. Các phản ứng phụ xảy ra không được ảnh hưởng đến phản ứng chuẩn độ. Trong nhiều phản ứng oxi hóa – khử khi phản ứng chuẩn độ xảy ra thì có kèm theo phản ứng phụ, ví dụ phản ứng cảm ứng, làm sai lệch kết quả phân tích. Chẳng hạn, khi chuẩn độ SO_3^{2-}, HSO_3^- bằng iot thì có xảy ra phản ứng cảm ứng giữa các ion SO_3^{2-}, HSO_3^- với oxi không khí.

3. Phải có chất chỉ thị thích hợp cho phép xác định tương đối chính xác điểm tương đương.

Do những yêu cầu chặt chẽ nói trên mà số phản ứng dùng được trong phân tích thể tích tương đối không nhiều. Người ta thường dùng hai loại phản ứng chính :

a) Các phản ứng kết hợp ion, bao gồm các phản ứng axit–bazơ, các phản ứng tạo phức, và các phản ứng tạo kết tủa khó tan.

b) Các phản ứng trao đổi electron (oxi hóa – khử).

Các loại phản ứng này cũng là cơ sở để phân loại các phương pháp phân tích thể tích khác nhau : phương pháp chuẩn độ axit – bazơ, phương pháp chuẩn độ tạo phức, phương pháp kết tủa và phương pháp chuẩn độ oxi hóa – khử.

§5.3. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Trong phân tích thể tích, chúng ta thường phải tính nồng độ các chất từ kết quả chuẩn độ.

Có thể tính theo định luật hợp thức hoặc theo quy tắc đương lượng.

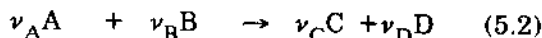
I – Tính kết quả chuẩn độ trực tiếp

Trong chuẩn độ trực tiếp người ta dùng pipet lấy chính xác V_B *ml* dung dịch cần chuẩn B, thêm dung dịch chuẩn A có nồng độ C_A *mol/l* (đã được biết chính xác) từ buret vào dung dịch B cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Ghi thể tích V_A *ml* trên buret và tính nồng độ dung dịch *B*.

1. Tính theo định luật hợp thức

Như đã nói ở trên, theo định luật hợp thức khi phản ứng giữa chất A và chất B đạt tới mức độ hoàn toàn (không còn dư cấu tử phản ứng), thì tọa độ phản ứng tính đối với mỗi chất đạt tới trạng thái cực đại, và các tọa độ cực đại này phải bằng nhau và chung cho mọi chất phản ứng. Tọa độ cực đại bằng số mol ban đầu chia cho hệ số hợp thức của mỗi chất.

Chẳng hạn, đối với phản ứng :



$$\nu_A A \quad + \quad \nu_B B \quad \rightarrow \quad \nu_C C + \nu_D D \qquad (5.2)$$

		A	B
Tổng số *mol* ban đầu, (trước phản ứng)	n^o	$C_A V_A$ *(mmol)*	$C_B V_B$ *(mmol)*
Tọa độ phản ứng cực đại,	ξ_{max}	$\dfrac{C_A V_A}{\nu_A}$	$\dfrac{C_B V_B}{\nu_B}$

Định luật hợp thức :

$$\xi_{max} = \frac{C_A V_A}{\nu_A} = \frac{C_B V_B}{\nu_B} \qquad (5.3)$$

Từ (5.3) ta suy ra

$$C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} \cdot \frac{\nu_B}{\nu_A} \; mmol/ml \qquad (5.4)$$

2. Tính theo quy tắc đương lượng

Đối với phản ứng (5.2), giả sử $Đ_A = \dfrac{Klmol\,(A)}{n_A}$ và $Đ_B = \dfrac{Klmol\,(B)}{n_B}$

(Klmol = khối lượng *mol*)

– đổi nồng độ mol của các chất sang nồng độ đương lượng

$$C_N(A) = n_A C_M\,(A)$$
$$C_N(B) = n_B C_M\,(B)$$

– Áp dụng quy tắc đương lượng

số *md* = $C_N(A).\ V_A = C_N(B)\ V_B$

suy ra : $C_N(B) = \dfrac{C_N(A).V_A}{V_B}$

– Tính nồng độ mol của B :

$$C_M(B) = \frac{C_N(B)}{n_B} = \frac{C_M(A).V_A}{V_B} \cdot \frac{n_A}{n_B} \; mmol/ml \qquad (5.5)$$

Hệ thức (5.5) và (5.4) là đồng nhất nếu $n_B = \nu_A$ và $n_A = \nu_B$.

Ví dụ 5.1.

Để chuẩn hóa dung dịch NaOH người ta hòa tan 1,2600 gam axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$ vào nước và thêm nước đến 500,00*ml*. Chuẩn độ 25,00*ml* dung dịch thu được hết 12,58 *ml* NaOH. Tính C_{NaOH} (*mol/l*).

a) Tính theo định luật hợp thức

Phương trình phản ứng chuẩn độ

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

n^o, *mol* $\quad \dfrac{1,260}{H_2C_2O_4 2H_2O} \cdot \dfrac{25}{500} \qquad \dfrac{C.12,58}{1000}$

$\xi_{max} \quad \dfrac{1,260}{126,00} \cdot \dfrac{25}{500} = \dfrac{C.12,58}{2.1000}$

Suy ra

$$C_{NaOH} = \frac{2 \,.\, 1,260 \,.\, 25,00 \,.\, 1000}{126,00 \,.\, 500,00 \,.\, 12,58} = 0,07949\ mol/l$$

b) Tính theo quy tắc dương lượng

$$Đ_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{Klmol_{H_2C_2O_4.2H_2O}}{2} = \frac{126,00}{2} = 63,00 gam$$

Nồng độ đương lượng của $H_2C_2O_4$

$$\frac{ag}{Đg} = \frac{1,2600}{63,00} \cdot \frac{1000}{500,00} = 0,04000N$$

Nồng độ đương lượng của NaOH = nồng độ mol

$$C_N\ (NaOH) = C_M(NaOH)$$

$$V_{NaOH} \cdot C_N(NaOH) = V_{H_2C_2O_4} \cdot C_N(H_2C_2O_4)$$

$$12,58.C_{NaOH} = 25,00.0,04000$$

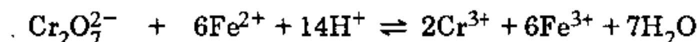
$$C_{NaOH} = \frac{25,00.0,04000}{12,58} = 0,07949\ N = 0,07949\ M.$$

Ví dụ 5.2. Để xác định hàm lượng sắt trong một mẫu hợp kim chứa sắt người ta hòa tan 1,0000*g* trong axit, khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}. Chuẩn độ Fe^{2+} hết 50,12 *ml* $K_2Cr_2O_7$ có độ chuẩn T = 0,000470 *(g/ml)* $K_2Cr_2O_7$. Tính hàm lượng % của Fe trong hợp kim.

Đổi độ chuẩn sang nồng độ mol của $K_2Cr_2O_7$:

$$C_{K_2Cr_2O_7} = \frac{T(g/ml).1000ml}{K_2Cr_2O_7} = \frac{0{,}000470.1000}{294{,}184} = 1{,}5976.10^{-3}\ M$$

a) Tính theo định luật hợp thức



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$n^o, mol: \quad \frac{1{,}5976.10^{-3}.50{,}12}{1000} \qquad \frac{m(g)}{Fe}$$

$$\xi_{max} \quad : \frac{1{,}5976.10^{-3}.50{,}12}{1000} = \frac{m}{55{,}887 \times 6}$$

suy ra

$$m = \frac{55{,}887.1{,}5976.10^{-3}.50{,}12.6}{1000} = 0{,}0268g$$

$$\%Fe = \frac{0{,}0268}{1{,}000}.100 = 2{,}68\%$$

b) Tính theo quy tắc đương lượng

Nồng độ đương lượng của $K_2Cr_2O_7$:

$$C_N(K_2Cr_2O_7) = \frac{T(g/ml).1000\,ml}{Đ_{K_2Cr_2O_7(g)}} = \frac{0{,}000470.1000}{K_2Cr_2O_7/6} =$$

$$= \frac{0{,}470}{294{,}184} \times 6 = 0{,}009586\ N$$

$Đ_{Fe}$ = Klmol(Fe)

số $d_{Fe} = \frac{m(g)}{Fe}$

số d_{Fe} = số $d_{K_2Cr_2O_7}$

$$\frac{m}{Fe} = \frac{0{,}009586 . 50{,}12}{1000} \rightarrow$$

$$\rightarrow m = \frac{0{,}009586 . 50{,}12 . 55{,}887}{1000} = 0{,}0268g$$

%Fe = 2,68%

II – Tính kết quả chuẩn độ gián tiếp

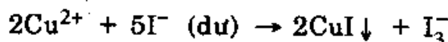
Trong những trường hợp khi vì một lí do nào đó (chẳng hạn do tốc độ phản ứng không đủ nhanh, do không có chất chỉ thị thích hợp, v.v...) người ta thường tiến hành chuẩn độ gián tiếp : chuẩn độ thế và chuẩn độ nghịch.

1. Chuẩn độ thế

Chất cần chuẩn A phản ứng với một thuốc thử thích hợp lấy dư để tạo ra sản phẩm B. Chuẩn độ B bằng một chất chuẩn C thích hợp. Trong trường hợp này A được thế bằng B.

Ví dụ 5.3. Để định lượng đồng người ta hòa tan 1,080 gam quặng đồng. Thêm KI dư. Sau đó chuẩn độ iot giải phóng ra hết 15,65 *ml* $Na_2S_2O_3$ 0,0950*M*. Tính % Cu trong quặng.

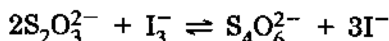
Phương trình phản ứng :



$$2Cu^{2+} + 5I^- \text{ (dư)} \rightarrow 2CuI\downarrow + I_3^-$$

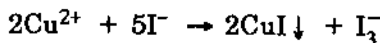
Cu^{2+} đã bị "thế" bằng I_3^-.

Chuẩn độ I_3^- bằng $Na_2S_2O_3$:



$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

a) Tính theo định luật hợp thức (Đlht)



$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_3^-$$

		$2Cu^{2+}$	I_3^-
Số *mol* trước phản ứng,	n^o	$\frac{m(g)}{Cu}$	0
Tọa độ phản ứng cực đại	ξ_{max}	$\frac{m}{63{,}546 . 2}$	
Số *mol* sau phản ứng, n			$\frac{m}{63{,}546.2}$

$$I_3^- \quad + \quad 2S_2O_3^{2-} \quad \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

$$n^o,\ mol \qquad \frac{m}{63,546.2} \qquad \frac{0,0950\ .\ 15,65}{1000}$$

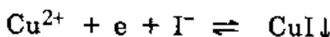
$$\xi_{max} \qquad \frac{m}{63,546.\ 2} \qquad \frac{0,0950.15,65}{1000\ .\ 2}$$

$$\text{Đlht}: \quad \frac{m}{63,546.\ 2} = \frac{0,0950.\ 15,65}{1000.2}$$

$$\rightarrow \quad m = \frac{0,0950.15,65.63,546.2}{1000.2} = 0,09448g$$

$$\%Cu = \frac{0,09448}{1,080}.100 = 8,75\%$$

b) Tính theo quy tắc đương lượng



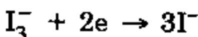
$$Cu^{2+} + e + I^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$$



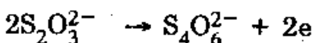
$$3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e$$

$$Đ_{Cu^{2+}} = Klmol\ (Cu^{2+}) \rightarrow \text{số } đ_{Cu^{2+}} = \frac{m}{Cu} = \text{số } đ_{I_3^-}\ ;$$

$$Đ_{I_3^-} = \frac{Klmol(I_3^-)}{2}$$



$$I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$$



$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e$$

$Đ_{I_3^-} = \dfrac{Kl\ mol\ (I_3^-)}{2}$ (không thay đổi so với trong phản ứng (1))

$Đ_{S_2O_3^{2-}} = Klmol(S_2O_3^{2-}) \rightarrow C_{S_2O_3^{2-}} = 0,0950\,M = 0,0950N$

Số $đ_{I_3^-}$ = số $đ_{S_2O_3^{2-}} \rightarrow$ số $đ_{Cu^{2+}}$ = số $đ_{S_2O_3^{2-}} = \dfrac{0,0950\ 15,65}{1000}$

$$\frac{m}{Cu} = \frac{0,0950.\ 15,65}{1000} \rightarrow m = \frac{0,0950\,15,65\,63,546}{1000} = 0,09448\,g$$

$$\%Cu = \frac{0,09448}{1,080}.100 = 8,75\ \%$$

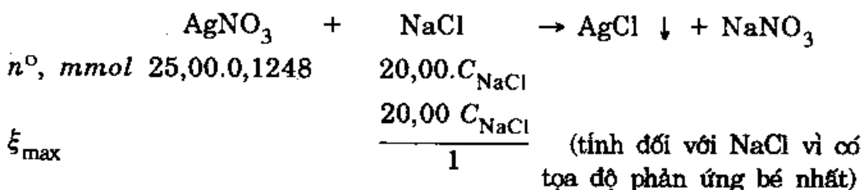
2. Chuẩn độ nghịch

Cho dung dịch thuốc thử B (lấy chính xác và dư) vào dung dịch A. Sau đó chuẩn độ lượng dư của B bằng chất chuẩn C.

Ví dụ 5.4. Thêm 25,00 *ml* $AgNO_3$ 0,1248*M* vào 20,00 *ml* dung dịch NaCl. Chuẩn độ $AgNO_3$ dư hết 11,54*ml* NH_4SCN 0,0875*M*. Tính nồng độ *mol/l* của NaCl

a) Tính theo định luật hợp thức

Phương trình phản ứng chuẩn độ :

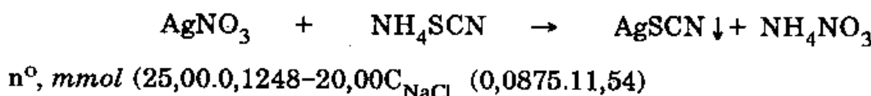


$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

n^o, *mmol* 25,00.0,1248 $20{,}00.C_{NaCl}$

ξ_{max} $\dfrac{20{,}00\ C_{NaCl}}{1}$ (tính đối với NaCl vì có tọa độ phản ứng bé nhất)

n $(25{,}00.0{,}1248)-20{,}00C_{NaCl}$ 0



$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightarrow AgSCN\downarrow + NH_4NO_3$$

n^o, *mmol* $(25{,}00.0{,}1248-20{,}00C_{NaCl}$ $(0{,}0875.11{,}54)$

ξ_{max} $25{,}00.0{,}1248-20{,}00C_{NaCl}$ $0{,}0875.11{,}54$

Đlht : $(25{,}00.0{,}1248-20{,}00C_{NaCl}) = 0{,}0875.11{,}54$

suy ra $C_{NaCl} = \dfrac{25{,}00.\,0{,}1248 - 0{,}0875.\,11{,}54}{20{,}00} = 0{,}1055M$.

b) Tính theo quy tắc đương lượng

Nồng độ đương lượng các chất trong cả hai phản ứng đều bằng nồng độ *mol*

$C_{AgNO_3} = 0{,}1248M = 0{,}1248N$

$C_{NH_4SCN} = 0{,}0875M = 0{,}0875N$

số md_{NaCl} = tổng số md_{AgNO_3} − số $md_{AgNO_3(dư)}$ =

= tổng số md_{AgNO_3} − số md_{NH_4SCN}

$V_{NaCl} \cdot C_{N(NaCl)} = (25{,}00.0{,}1248) - (0{,}0875).11{,}54 = 20{,}00.C_{N\,(NaCl)}$

$$\text{suy ra } C_{N\,(NaCl)} = \frac{25{,}00.0{,}1248 - 0{,}0875.11{,}54}{20{,}00} = 0{,}1055\ N$$

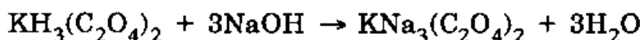
$$C_{NaCl} = 0{,}1055\ M$$

c) Khi áp dụng quy tắc đương lượng cần chú ý đến sự thay đổi đương lượng của từng chất trong các phản ứng khác nhau.

Ví dụ 5.5. Để trung hòa 50,00ml dung dịch kali tetraoxalat $KH_3(C_2O_4)_2$ (dung dịch A) cần dùng 22,50ml NaOH 0,2000M. Để phản ứng hết với 25,00 ml dung dịch A cần dùng 27,50ml $KMnO_4$. Tính nồng độ mol/l của $KMnO_4$.

a) Tính theo định luật hợp thức

Phản ứng 1



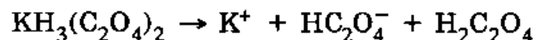
$$KH_3(C_2O_4)_2 + 3NaOH \rightarrow KNa_3(C_2O_4)_2 + 3H_2O$$

n°, *mmol* $50{,}00.C$ $\quad 0{,}2000.22{,}50$

ξ_{max} $\quad 50{,}00C \quad \dfrac{4{,}5}{3}$

Đlht $\quad 50{,}00C = \dfrac{4{,}5}{3} \rightarrow C = \dfrac{4{,}5}{3.50} = 0{,}03000\,M.$

Phản ứng 2



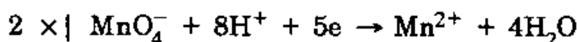
$$KH_3(C_2O_4)_2 \rightarrow K^+ + HC_2O_4^- + H_2C_2O_4$$

0,03000

0,03000 $\quad$ 0,03000



$$5 \times |\ C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e$$



$$2 \times |\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

n°,mmol $\quad 0{,}06000.25{,}00 \quad 27{,}50C$

$\xi_{max} \quad \dfrac{0{,}0600.25{,}00}{5} \quad \dfrac{27{,}50C}{2}$

Đlht : $\dfrac{0,0600025,00}{5} = \dfrac{27,50\,C_{KMnO_4}}{2}$

Suy ra $C_{KMnO_4} = \dfrac{0,06000.\,25,00.\,2}{5.27,50} = 0,02182\ M$

b) Tính theo quy tắc đương lượng

Từ phản ứng (1) :

$$C_N\ (KTOX) = \frac{0,2000.\,22,50}{50,00} = 0,09000N$$

$$\rightarrow\ C_M = \frac{C_N}{n} = \frac{0,09000}{3} = 0,03000M$$

Từ phản ứng (2)

$$C_N(KTOX) = C_M.n = 0,03000.\,4 = 0,1200N$$

$$C_N(KMnO_4) = \frac{0,1200.\,25,00}{27,50} = 0,10909N$$

$$C_M(KMnO_4) = \frac{C_N}{n} = \frac{0,10909}{5} = 2,182.10^{-2}M$$

§5.4. CÁC DUNG DỊCH CHUẨN VÀ PHƯƠNG PHÁP CHUẨN HÓA TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Để tiến hành chuẩn độ bắt buộc phải có các dung dịch chuẩn có nồng độ đã biết chính xác.

Có thể điều chế các dung dịch chuẩn từ một số chất chuẩn gốc là những chất nguyên chất, thông thường là những chất rắn (lượng tạp chất trong đó không được vượt quá 0,01 – 0,02%), dễ tinh chế, dễ bảo quản, không hút ẩm, không bị hư hỏng khi bảo quản, có thành phần ứng đúng công thức, và có khối lượng đương lượng lớn. Dung dịch chuẩn được pha chế từ một lượng cân chính xác chất chuẩn. Một số chất chuẩn gốc thường gặp là borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$; axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$, axit benzoic C_6H_5COOH ; $AgNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, As_2O_3 v.v..

Trong trường hợp không có chất chuẩn gốc thích hợp người ta sử dụng các chất chuẩn phụ có độ tinh khiết thấp hơn hoặc không thể cân chính xác được. Nồng độ chất chuẩn phụ được thiết lập theo chất chuẩn gốc. Ví dụ, nồng độ dung dịch chuẩn HCl được thiết lập theo borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$, nồng độ dung dịch chuẩn NaOH được thiết lập theo axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$, hoặc axit benzoic C_6H_5COOH v.v..

Việc thiết lập nồng độ dung dịch chuẩn (chuẩn hóa) có vai trò rất quan trọng vì nó quyết định độ chính xác của phương pháp phân tích. Việc chuẩn hóa phải tiến hành hết sức cẩn thận và phải đạt được độ chính xác cao hơn việc chuẩn độ thông thường (sai số ≤ 0,1%). Muốn đạt được yêu cầu đó của phép chuẩn hóa, phải có các điều kiện :

1. Phải có chất chuẩn gốc thích hợp.

2. Không lấy lượng cân chất gốc quá ít. Tốt hơn là nên cân từng lượng cân riêng lẻ và chuẩn độ trực tiếp. Nếu độ chính xác của phép cân là 0,1*mg* thì lượng cân tối thiểu phải lấy là 200*mg* để cho sai số ∠0,1%. Trong trường hợp chất gốc có đương lượng bé thì thể tích dung dịch chuẩn phụ tiêu thụ khi chuẩn độ có thể quá lớn. Vì vậy, ở đây tốt hơn là nên pha các dung dịch chuẩn gốc có nồng độ chính xác và tương đối lớn và sau đó lấy các thể tích chính xác dung dịch này để chuẩn độ.

3. Khi chuẩn độ phải tính toán sao cho các thể tích tiêu thụ khi chuẩn độ là không quá bé. Nếu sai số khi đọc trên buret đối với mỗi phép chuẩn độ là 0,03*ml*, muốn đạt đến độ chính xác 0,1% thì thể tích tiêu thụ khi chuẩn độ phải là 30*ml* trở lên.

Để giảm sai số nên tranh thủ khả năng chuẩn độ trực tiếp và hạn chế việc chuẩn độ ngược.

4. Nên cố gắng chuẩn hóa bằng các chất chuẩn gốc và nên tránh chuẩn hóa bằng chất chuẩn phụ vì như vậy sẽ làm tăng sai số lên gấp đôi. Chẳng hạn, để chuẩn hóa dung dịch HCl không nên dùng dung dịch chuẩn NaOH mà nên dùng chất gốc borax chẳng hạn. Tuy nhiên, để tăng độ chính xác nên kiểm tra nồng độ các dung dịch chuẩn đã được chuẩn hóa độc lập.

Ví dụ, kiểm tra nồng độ dung dịch chuẩn HCl 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M đã được thiết lập một cách độc lập.

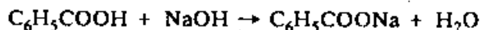
5. Mỗi phép chuẩn hóa phải tiến hành ít nhất là 3 thí nghiệm song song, và các kết quả chuẩn hóa chỉ được sai khác nhau trong giới hạn 0,1 – 0,2%.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Để chuẩn hóa dung dịch NaOH người ta dùng chất chuẩn axit benzoic.

Cân 1,2200 *gam* axit, hòa tan trong rượu etylic và pha loãng với nước thành 1 lít. Chuẩn độ 25,00 *ml* dung dịch thu được hết 18,50*ml* NaOH. Tính nồng độ *mol/l* của NaOH.

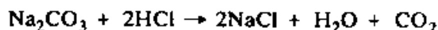
Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$$

2. Hòa tan 2,200 gam Na_2CO_3 vào nước rồi pha loãng thành 500,00*ml*. Chuẩn độ 25,00*ml* dung dịch thu được hết 24,09*ml* HCl. Tính nồng độ *mol* của HCl.

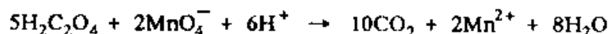
Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

3. Để chuẩn độ 0,1506*g* $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ phải dùng 14,32 *ml* $KMnO_4$ có độ chuẩn T = 0,00510 *g/ml*. Tính độ tinh khiết của axit oxalic ngậm nước.

Phương trình phản ứng chuẩn độ :

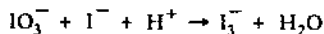


$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

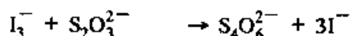
4. Hòa tan 0,300*g* KIO_3 vào nước. Thêm KI dư và HCl rồi chuẩn độ iot giải phóng ra hết 38,75*ml* $Na_2S_2O_3$.

Tính nồng độ *mol/l* của $Na_2S_2O_3$.

Sơ đồ các phản ứng xảy ra :



$$IO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow I_3^- + H_2O$$



$$I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

5. Hòa tan *ag* $K_2Cr_2O_7$ vào nước và cho phản ứng với KI dư khi có H_2SO_4 2*N*. Chuẩn độ iot giải phóng ra hết 14,75*ml* $Na_2S_2O_3$ có độ chuẩn theo iot $T_{Na_2S_2O_3/I_2}$ = 0,01278*g/ml*. Tính *ag* $K_2Cr_2O_7$

6. Hòa tan 0,2940*g* $K_2Cr_2O_7$ trong nước và pha loãng thành 200,00*ml*. Axit hóa 25,00*ml* dung dịch này bằng H_2SO_4 2*N*. Thêm KI dư, chuẩn độ iot giải phóng ra hết 10,68 *ml* $Na_2S_2O_3$.

   Tính nồng độ *mol/l* và độ chuẩn của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

7. Thêm 50,00*ml* $AgNO_3$ 0,02410*M* vào 100,00*ml* dung dịch $FeCl_3$ và HNO_3 1*M*. Chuẩn độ hỗn hợp thu được hết 20,15*ml* NH_4SCN 0,01751*M*. Tính chính xác nồng độ dung dịch $FeCl_3$.

8. Phân tích tính chất các phép chuẩn độ (trực tiếp, thế, nghịch) của các phép chuẩn độ đã cho trong các bài tập ở trên.

Chương 6

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT - BAZƠ

Một trong các phương pháp phân tích thể tích quan trọng là phương pháp chuẩn độ axit – bazơ, dựa trên sự tương tác giữa các axit và bazơ và được dùng để định lượng chúng.

Như đã nói trong phần mở đầu, một vấn đề quan trọng trong phân tích thể tích là phải chọn được chất chỉ thị thích hợp sao cho điểm kết thúc chuẩn độ càng gần với điểm tương đương càng tốt. Muốn chọn được chất chỉ thị thích hợp cần nghiên cứu đặc tính của các chất chỉ thị dùng trong chuẩn độ và phải nắm được quy luật biến đổi nồng độ của các chất tác dụng trong quá trình chuẩn độ.

§6.1. CÁC CHẤT CHỈ THỊ TRONG CHUẨN ĐỘ AXIT - BAZƠ

I - Bản chất của các chất chỉ thị axit - bazơ

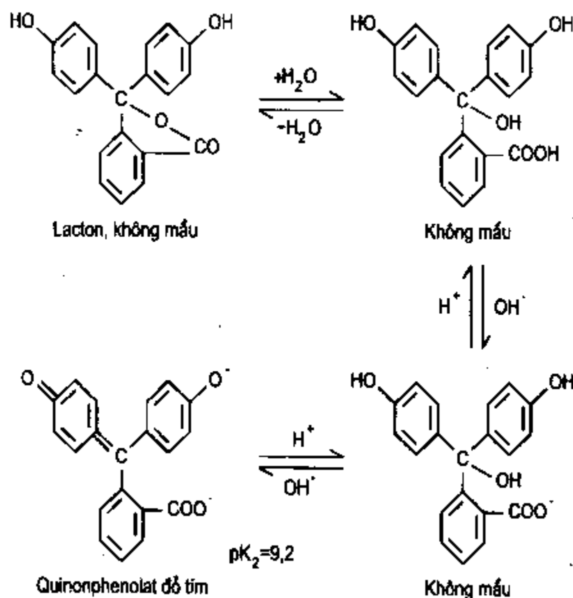
Các chất chỉ thị dùng trong chuẩn độ axit - bazơ phải thỏa mãn yêu cầu cơ bản là sự đổi màu của chất chỉ thị phải thuận nghịch với sự biến đổi pH trong dung dịch trong quá trình chuẩn độ. Muốn vậy, bản thân chất chỉ thị phải là một axit hoặc bazơ yếu và màu của hai dạng axit và bazơ liên hợp của chất chỉ thị phải khác nhau. Hầu hết các chất chỉ thị là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu. Nói chung, cấu trúc của các chất chỉ thị đều rất phức tạp và sự chuyển từ dạng axit sang dạng

bazơ đều có kèm theo sự chuyển vị nội phân làm thay đổi màu sắc của chất chỉ thị. Tùy theo cấu trúc mà các chất chỉ thị có thể có điện tích khác nhau, ví dụ dạng axit có thể là phân tử trung hòa điện HIn^o, là cation HIn^+, anion HIn^-, hoặc ion lưỡng cực, $HIn^{\pm}$ v.v..

Có thể phân chia các chất chỉ thị thường dùng thành 3 loại :

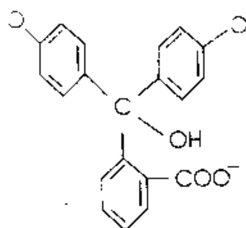
1. Các chất chỉ thị thuộc loại phtalein, ví dụ : phenolphtalein, thimolphtalein, naphtolphtalein v.v..

Cơ chế đổi màu của phenolphtalein, một đại biểu điển hình của loại này như sau :

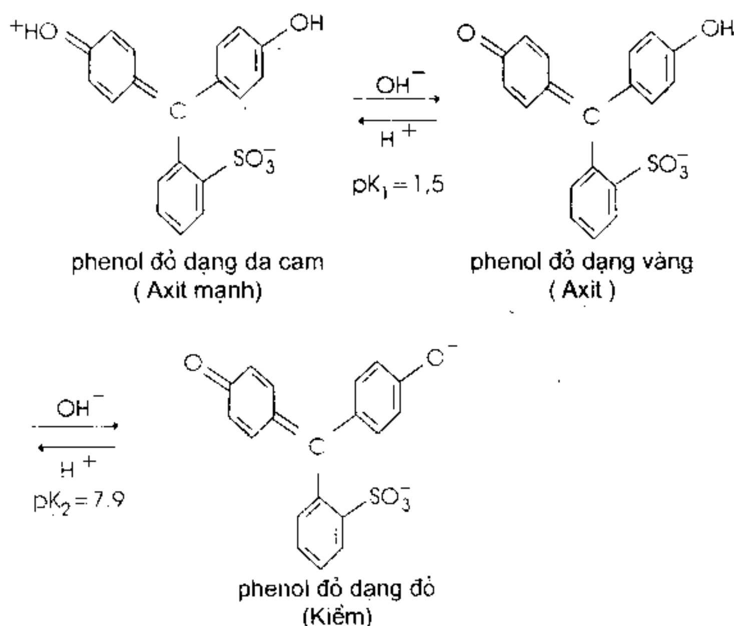


Phenolphtalein là axit 2 nấc, trong môi trường axit hoặc trung tính tồn tại ở dạng lacton không màu, khi phân li proton, mới đầu chuyển thành anion cacboxylat không màu và sau đó chuyển vị nội phân thành quinonphenolat có màu đỏ

tím. Trong dung dịch kiềm mạnh thì lại chuyển sang dạng cacbinol không màu :



2. *Các sunfonphtalein*, ví dụ phenol đỏ, bromphenol xanh, crezol đỏ. Cơ chế đổi màu của phenol đỏ, đại biểu điển hình của nhóm này như sau :



3. *Các hợp chất azo*, ví dụ metyl da cam, tropeolin oo, metyl đỏ, đỏ trung tính, congo đỏ, metyl vàng.

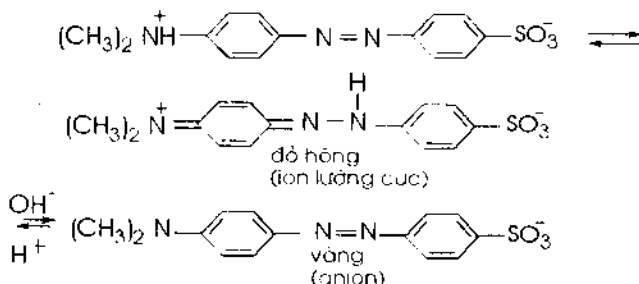
Đa số các chất chỉ thị thuộc loại azo đều có màu vàng hoặc da cam trong các dung dịch trung tính và kiềm, có màu đỏ

Bảng 6.1

Một số chất chỉ thị axit – bazơ thông dụng

Tên thị trường	Tên khoa học	Dung môi	Loại điện tích	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ	Khoảng pH chuyển màu
o– crezol đỏ	o–crezol sunfonphtalein	nước	$A^{\pm}$ $B^{\pm-}$	đỏ	vàng	0,2–0,8
Thimol xanh	Thimol sunfonphtalein	nước	$A^{\pm}$ $B^{\pm-}$	đỏ	vàng	1,2–2,8
Tropeolin 00	natri diphenylamino p– benzensunfonat	nước	$A^{\pm}$ B^{-}	đỏ	vàng	1,3–3,2
2–4, dinitro–phenol	2–4, dinitrophenol	nước	$A^{\pm}$ B^{-}	không màu	vàng	2,4–4,0
Metyl vàng	dimetyl aminoazobenzen	rượu 90%	A^{+} B^{o}	đỏ	vàng	2,9–4,0
Metyl da cam	natri dimetyl aminoazo– –benzensunfonat	nước	$A^{\pm}$ B^{-}	đỏ	vàng	3,1–4,4
Bromphenol xanh	tetrabromsunfonphtalein	nước	$A^{\pm}$ $B^{\pm=}$	vàng	nâu tím	3,0–4,6
Bromcrezol lục	tetrabrom–meta–crezol sunfonphtalein	nước	$A^{\pm-}$ $B^{\pm=}$	vàng	xanh	3,8–5,4
Metyl đỏ	axit p–dimetyl amino– –azobenzen–o–cacboxylic	nước	A^{o} B^{-}	đỏ	vàng	4,4–6,2
Clorophenol đỏ	diclorosunfonphtalein	nước	$A^{\pm-}$ $B^{\pm=}$	vàng	đỏ	4,8–6,4
Bromcrezol nâu	dibrom–o–crezolsunfon– –phtalein	nước	$A^{\pm-}$ $B^{\pm=}$	vàng	nâu	5,2–6,8
Bromthimol xanh	dibromthimolsunfon– –phtalein	nước	$A^{\pm-}$ $B^{\pm=}$	vàng	xanh	6,2–7,6
p–nitrophenol	p–nitrophenol	nước	A^{o} B^{-}	không màu	vàng	5,0–7,0
Quỳ	azolitmin	nước	$A^{\pm}$ $B^{\pm-}$	đỏ	xanh	5,0–8,0
Phenol đỏ	phenol sunfonphtalein	nước	$A^{\pm}$ $B^{\pm=}$	vàng	đỏ	6,4–8,0
Đỏ trung tính	dimetyl diamino– –phenazyncloruа.	rượu 70%	A^{+} B^{o}	đỏ	vàng da cam	6,8–8,0
Crezol đỏ	o–crezolsunfonphtalein	rượu 20%	$A^{\pm-}$ $B^{\pm=}$	vàng	đỏ	7,2–8,8
α–naphtol– –phtalein	α–naphtolphtalein	rượu 50%	A^{-} $B^{\pm}$	hồng	lục	7,8–8,7
Thimol xanh	Thimolsunfonphtalein	nước	$A^{\pm-}$ $B^{\pm=}$	vàng	xanh	8,0–9,0
Phenolphtalein	phenolphtalein	rượu 70%	A^{-} $B^{=}$	không màu	đỏ	8,0–9,8
Thimolphtalein	thimolphtalein	rượu 90%	A^{-} $B^{=}$	không màu	xanh	9,4–10,6
Alizarin vàng	axit nitroanilinazo salisilic	nước	A^{-} $B^{=}$	vàng	tím	10,1–12,0
Tropeolin O	natri azorezorxinsunfonat	nước	$A^{\pm}$ B^{-}	vàng	nâu da cam	11,0–13,0

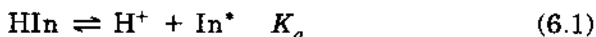
trong các dung dịch axit. Cơ chế đổi màu của metyl da cam, một chất chỉ thị thông dụng, như sau :



Trong bảng 6.1. có ghi một số chất chỉ thị thông dụng kèm theo khoảng chuyển màu, loại điện tích của các dạng axit (A) và bazơ (B)

II – Khoảng pH chuyển màu của các chất chỉ thị axit - bazơ

Khoảng pH tại đó chất chỉ thị đổi màu được gọi là khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị. Nếu kí hiệu dạng axit của chất chỉ thị là HIn và dạng bazơ là In thì có thể biểu diễn cân bằng giữa hai dạng bằng sơ đồ



$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^* \quad K_a \qquad (6.1)$$

với hằng số cân bằng điều kiện

$$K_a' = \frac{(H^+)[In]}{[HIn]} \qquad (6.2)$$

Từ (6.2) ta suy ra hoạt độ của ion hiđro

$$(H^+) = K_a' \frac{[HIn]}{[In]} \qquad (6.3)$$

---

* Để tổng quát chúng tôi không ghi điện tích các dạng của chất chỉ thị.

Lấy logarit các số hạng ở 2 vế của biểu thức (6.3) và sau khi đổi dấu ta có :

$$pH = pK'_a + lg\frac{[In]}{[HIn]} \qquad (6.4)$$

giá trị pK'_a là chỉ số hằng số phân li điều kiện, phụ thuộc lực ion và môi trường ion của dung dịch, có giá trị bằng :

$$pK'_a = pK_a + lg\frac{f_{In}}{f_{HIn}} \qquad (6.5)$$

f là hệ số hoạt độ, $pK_a = -lgK_a$, K_a là hằng số phân li nhiệt động. Màu của chất chỉ thị phụ thuộc tỉ số nồng độ của hai dạng có màu In và HIn, mà theo (6.4) tỉ số này biến đổi theo pH.

Thông thường mắt ta có thể thấy sự tồn tại của cả 2 dạng có màu nếu nồng độ của một dạng không lớn hơn quá 10 lần nồng độ dạng thứ hai. Chẳng hạn, nếu In có màu vàng, HIn có màu đỏ, thì mắt ta chỉ thấy màu đỏ khi [HIn] > 10 [In], hoặc chỉ thấy màu vàng khi [In] > 10 [HIn].

Trong khu vực $\frac{1}{10} < \frac{[In]}{[HIn]} < 10$ thì mắt có thể thấy màu trung gian của cả hai dạng, như vậy khoảng pH chuyển màu sẽ là

$$pK_a' + lg\frac{1}{10} < pH < pK_a' + lg10$$

hay $$pK_a' - 1 < pH < pK_a' + 1$$

Ví dụ, đối với metyl vàng khoảng pH chuyển màu từ 2,9 – 4,0 nghĩa là ở pH > 4,0 thì mắt ta chỉ thấy màu vàng của dạng bazơ In, và ở pH < 2,9 thì thấy màu đỏ của dạng axit HIn và dĩ nhiên sẽ thấy màu trung gian của hai dạng (da cam) trong khoảng 2,9 < pH < 4,0.

Chú ý : khoảng chuyển màu tính được ở trên ($pK_a' \pm 1$) mang tính chất quy ước

Đối với nhiều chất chỉ thị sự đổi màu đã xảy ra khi tỉ lệ nồng độ các dạng có màu chưa đạt tới 10, vì vậy khoảng pH chuyển màu bé hơn 2 đơn vị. Ví dụ, khoảng chuyển màu của metyl da cam là 3,1 – 4,4 v.v..

III – Chỉ số chuẩn độ pT của chất chỉ thị

Trong khoảng pH chuyển màu có một giá trị pH tại đó màu thay đổi rõ nhất. Giá trị này gọi là chỉ số chuẩn độ (pT) của chất chỉ thị, vì phép chuẩn độ thường kết thúc tại giá trị pH này. Chỉ số chuẩn độ phụ thuộc vào chất chỉ thị và cũng phụ thuộc vào thứ tự chuẩn độ. Chẳng hạn khi chuẩn độ axit bằng kiềm dùng phenolphtalein làm chỉ thị thì màu chuyển từ không màu pH $\leq$ 8 đến màu đỏ pH $\geq$ 10. Nhưng thực tế thì khi chuẩn độ đến pH = 9 ta đã thấy xuất hiện màu hồng rõ và có thể ngừng chuẩn độ được. Vì vậy trong trường hợp này pT = 9. Ngược lại khi chuẩn độ bazơ bằng axit thì màu chuyển từ đỏ (pH $\geq$ 10) sang mất màu (pH = 8) mà không thể ngừng tại pH = 9 vì từ đỏ sang hồng thì rất khó phân biệt, vì vậy ở đây pT = 8. Khi dùng metyl da cam làm chỉ thị trong phép chuẩn độ axit bằng kiềm thì màu phải chuyển từ đỏ sang vàng (pT = 4,4), còn trong trường hợp chuẩn độ ngược lại thì màu chuyển từ vàng sang hồng da cam (pT = 4,0) là đủ rõ.

Chỉ số chuẩn độ, cũng như khoảng chuyển màu phụ thuộc nhiều yếu tố khác nhau như nhiệt độ, dung môi, lực ion và môi trường ion của dung dịch. Chẳng hạn, trong môi trường ion NaCl, ở lực ion I = 3 thì chỉ số chuẩn độ của metyl da cam khi chuẩn độ bazơ bằng axit là pT = 3,55, không phải bằng 4,00.

§6.2. CHUẨN ĐỘ CÁC AXIT VÀ BAZƠ MẠNH

Để có thể chọn chất chỉ thị thích hợp cho từng trường hợp chuẩn độ cần phải nắm được quy luật biến đổi pH của dung dịch theo lượng chất chuẩn tiêu thụ khi chuẩn độ. Đường phụ

thuộc giữa hai đại lượng này được gọi là *đường chuẩn độ*, có thể được xây dựng theo tọa độ pH – V hoặc pH – P , trong đó V là thể tích dung dịch chuẩn thêm vào một thể tích xác định dung dịch cần chuẩn, P là tỉ số số đương lượng (hoặc số *mol*) của chất chuẩn với đại lượng tương ứng của chất cần chuẩn.

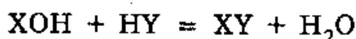
Việc tính toán và xây dựng đường chuẩn độ cho phép lựa chọn hợp lí chất chỉ thị và đánh giá được sai số chuẩn độ.

I – Chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh

1. Đường chuẩn độ

Xét phép chuẩn độ $V_o ml$ bazơ mạnh XOH nồng độ $C_o mol/ll$ bằng dung dịch axit mạnh HY C *mol/l**. Thể tích axit HY đã dùng khi chuẩn độ là *Vml*.

Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$XOH + HY = XY + H_2O$$

Tại điểm tương đương $[H^+] = [OH^-]$, pH = 7,00.

Tại bất kì thời điểm nào của quá trình chuẩn độ ta đều có thể áp dụng phương trình định luật bảo toàn proton (ở đây trùng với phương trình bảo toàn điện tích) cho hệ chuẩn độ :

$$[H^+] - [OH^-] + [X^+] - [Y^-] = 0 \qquad (6.6)$$

ở đây, $[H^+] = h$; $[OH^-] = K_w/h$, $[Y^-] = C_{HY} = \dfrac{CV}{V+V_o}$

$$[X^+] = C_{XOH} = \frac{C_oV_o}{V + V_o}$$

Thay thế vào (6.6), ta có phương trình tổng quát của đường chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh :

$$h - \frac{K_w}{h} + \frac{C_oV_o}{V + V_o} - \frac{CV}{V + V_o} = 0$$

---

* Để tổng quát chúng tôi quy ước X^+ chỉ cation kim loại kiềm (Na^+, K^+ ...), Y^- chỉ anion axit mạnh (Cl^-, Br^-, NO_3^- v.v...)

Sau khi tổ hợp cần thiết ta rút ra :

$$\frac{V}{V_o} = \frac{C_o + (h - \frac{K_w}{h})}{C - (h - \frac{K_w}{h})} \tag{6.7}$$

Nhân (6.7) với tỉ số $\frac{C}{C_o}$ ta rút ra tỉ số *mol* cũng là tỉ số số đương lượng P (bởi vì nồng độ mol của chất phản ứng bằng nồng độ đương lượng)

$$P = \frac{\text{số mol axit HY}}{\text{tổng số mol bazơ XOH}} = \frac{\text{số đương lượng HY}}{\text{tổng số đương lượng XOH}} = \frac{CV}{C_oV_o}$$

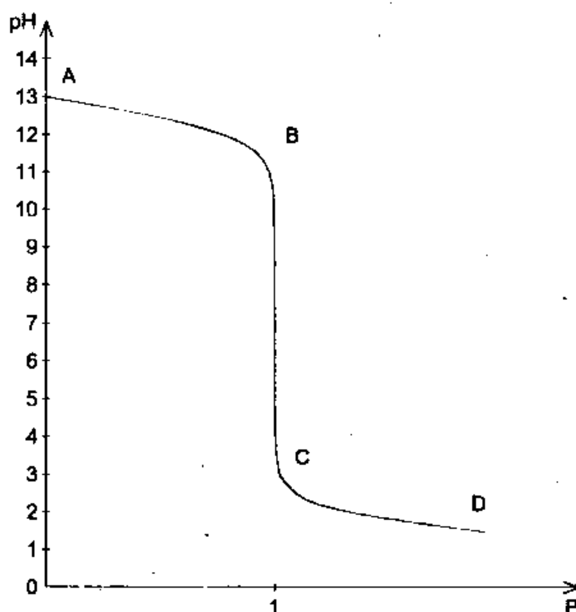
$$P = \frac{C[C_o + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)]}{C_o[C - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)]} \tag{6.8}$$

Bảng 6.2

Kết quả tính đường chuẩn độ dung dịch bazơ mạnh XOH bằng axit mạnh HY $C = C_o = 0,1000\ M$

pH	$h - \frac{K_w}{h}$	P	$(q = P - 1)\%$
13,00	$-1,0.10^{-1}$	0	−100
12,00	$-1,0.10^{-2}$	0,818	−18,2
11,00	$-1,0.10^{-3}$	0,98	−2,0
10,00	$-1,0.10^{-4}$	0,998	−0,2
9,00	$-1,0.10^{-5}$	0,9998	−0,02
7,00	0	1,00	0,00
5,00	$1,0.10^{-5}$	1,0002	+0,02
4,00	$1,0.10^{-4}$	1,002	+0,2
3,00	$1,0.10^{-3}$	1,020	+2,0
2,00	$1,0.10^{-2}$	1,22	+22,0

Trên bảng 6.2. có cho kết quả tính đường chuẩn độ XOH 0,100*M* bằng HY 0,100*M*. Kết quả tính được dùng để xây dựng đường chuẩn độ ở hình 6.1.



Hình 6.1. Đường chuẩn độ dung dịch XOH 0,100 *M* bằng dung dịch HY 0,100 *M*.

Phương trình (6.8) là phương trình đường chuẩn độ dung dịch bazơ mạnh bằng dung dịch axit mạnh. Áp dụng phương trình như sau :

– Cho C, C_o, pH có thể tính dễ dàng P

Ví dụ, $C = C_o = 0{,}1000\ M$; pH = 10,00 :

$$[H^+] = h = 1{,}00.10^{-10}\ ;\ [OH^-] = \frac{K_w}{h} = 1{,}00.10^{-4}$$

$$P = \frac{0{,}1000 - 1{,}00.10^{-4}}{0{,}1000 + 1{,}00.10^{-4}} = 0{,}998 = 99{,}8\ \%$$

ở pH = 4,00, $[H^+] = h = 1{,}00.10^{-4}$

$$P = \frac{0,1000 + 1,00.10^{-4}}{0,1000 - 1,00.10^{-4}} = 1,0020 = 100,2\%.$$

– Nếu cho C_o, C, V_o, V thì có thể tính P sau đó tính $[H^+]$ rồi pH.

Ví dụ, $C = C_o = 0,1000\ M$; $V_o = 25,00\ ml$; $V = 20,00\ ml$

$$P = \frac{20,00.0,1000}{25,00.0,1000} = 0,800$$

$V < 25,00$ nên dung dịch có môi trường bazơ, có thể coi $h \ll \frac{K_w}{h}$

$$P = 0,800 = \frac{0,100 - \frac{K_w}{h}}{0,100 + \frac{K_w}{h}}$$

suy ra $\frac{K_w}{h} = 0,0111$ và $h = \frac{K_w}{1,11.10^{-2}} = 9,0.10^{-13}$ pH $= 12,05$

với $V = 24,95\ ml$ $P = \frac{24,95}{25,00} = 0,998$

$$0,998 = \frac{0,100 - \frac{K_w}{h}}{0,100 + \frac{K_w}{h}} \text{ suy ra } \frac{K_w}{h} = 1,001.10^{-4}$$

$$h = 9,99.10^{-11}, \text{ pH} = 10,00$$

Phép tính gần đúng được chấp nhận vì $h \ll \frac{K_w}{h}$

– Tại điểm tương đương tọa độ cực đại $n_{max} = CV_{td} = C_oV_o$ nên $P_{td} = \frac{CV_{td}}{C_oV_o} = 1$, do đó từ (6.8) ta thấy ngay là $[H^+] = [OH^-] = 1,00.10^{-7}$, pH $= 7,00$.

Trong bảng 6.2 có cho kết quả tính đường chuẩn độ dung dịch XOH $C_0 = 0{,}1000\,M$ bằng HY $C = 0{,}1000\,M$. Trên hình 6.1 có cho kết quả vẽ đường chuẩn độ theo các số liệu đã cho trong bảng. Ở cột cuối của bảng có ghi giá trị sai số $q = P - 1$ tính theo %.

Từ kết quả tính và xây dựng đường chuẩn độ có thể rút ra một số nhận xét :

a) Trước điểm tương đương và sau điểm tương đương đường chuẩn độ phản ánh sự biến đổi rất chậm pH theo P (AB ; CD). Nhưng ở sát điểm tương đương thì sự biến thiên pH theo P xảy ra rất đột ngột. Chẳng hạn, khi đã cho 99,8% axit (còn thiếu ≈ 0,2%) thì pH = 10. Nhưng nếu thêm quá dư axit lên 0,2% nữa (P = 1,002) thì pH đã xuống đến 4 ! Nghĩa là pH biến thiên 6 đơn vị trong khi lượng dung dịch chuẩn chỉ biến thiên trong giới hạn ± 0,2%. (Nếu so với lúc mới chuẩn độ để làm tăng 1 đơn vị pH phải thêm đến 81% HY). Trên đường chuẩn độ, khu vực biến đổi nhảy vọt pH này gần như là 1 đoạn thẳng đứng (BC). Sự biến thiên đột ngột pH tương ứng với sự biến thiên một lượng không đáng kể chất chuẩn (trong phạm vi sai số cho phép) ở gần điểm tương đương tạo thành *bước nhảy chuẩn độ*.

b) Sự xuất hiện bước nhảy chuẩn độ cho phép mở rộng phạm vi chọn chất chỉ thị và có khả năng chuẩn độ chính xác.

Thực tế, muốn chuẩn độ chính xác phải chọn chất chỉ thị thỏa mãn được hai yêu cầu :

– Có chỉ số chuẩn độ trùng hoặc rất gần với pH tại điểm tương đương của phép chuẩn độ ($pT \approx pH_{td}$).

– Phải đổi màu đột ngột tại điểm kết thúc chuẩn độ. Các điều kiện này không phải lúc nào cũng thực hiện được, và mới nhìn qua ta cũng thấy số lượng chất chỉ thị dùng cho một phép chuẩn độ cụ thể là không nhiều. Tuy vậy, do sự xuất hiện bước nhảy chuẩn độ mà ta không nhất thiết phải chọn chất chỉ thị có $pT = pH_{td}$ mà có thể *chọn bất kì chất chỉ thị nào có chỉ số chuẩn độ nằm trong bước nhảy chuẩn độ* tương ứng với sai số cho phép (q = ± 0,1 – 0,2%). Chẳng hạn, trong ví dụ trên ta có thể chọn metyl da cam (pT = 4,0) ; metyl đỏ

(pT = 5,0) ; phenol đỏ (pT = 6,0, màu từ đỏ sang vàng) phenolphtalein (pT = 8,0, màu từ đỏ sang mất màu) v.v... mà sai số chuẩn độ không vượt quá ± 0,2%.

Điều quan trọng là khi bước nhảy chuẩn độ càng lớn thì phép chuẩn độ càng chính xác bởi vì màu của chất chỉ thị thay đổi đột ngột và ta có thể ngừng chuẩn độ đúng thời điểm mong muốn. Chẳng hạn, trong ví dụ trên, nếu dùng metyl đỏ làm chỉ thị khi đã chuẩn độ được 99,98% XOH thì màu của chất chỉ thị vẫn là màu vàng (pH = 9), nhưng nếu chỉ cần thêm tiếp 0,04% lượng HY nữa (ứng với 0,04*ml* HY, tức là cỡ 1 giọt HY, nếu chuẩn độ 100 *ml* XOH) thì lập tức màu chất chỉ thị chuyển sang hồng da cam (pT = 5) và ta có thể kết thúc phép chuẩn độ với sai số + 0,02%.

Ngược lại, nếu bước nhảy chuẩn độ rất hẹp thì khó mà chuẩn độ chính xác được, ngay cả khi có khả năng chọn được chất chỉ thị có chỉ số chuẩn độ pT rất gần pH_{td} bởi vì ở đây màu chất chỉ thị biến đổi rất chậm, làm cho ta không biết kết thúc chuẩn độ tại thời điểm nào là vừa và sai số thể tích dung dịch chuẩn sẽ lớn.

c) Bước nhảy chuẩn độ phụ thuộc nồng độ của các axit và kiềm dùng trong chuẩn độ. Nếu nồng độ axit và kiềm càng lớn thì bước nhảy chuẩn độ càng lớn và ngược lại nếu nồng độ các axit và bazơ càng bé thì bước nhảy chuẩn độ càng hẹp và phép chuẩn độ càng kém chính xác.

2. *Sai số chuẩn độ*

Sai số chuẩn độ là tỉ số % giữa lượng chất chuẩn đã cho dư hoặc cho còn thiếu so với lượng cần thiết để chuẩn độ đến điểm tương đương. Trong trường hợp đầu sai số có dấu dương và trong trường hợp sau sai số âm.

Như vậy, trong trường hợp chuẩn độ bazơ mạnh XOH bằng axit mạnh HY ta có :

sai số chuẩn độ

$$q = \frac{\text{số mol HY cho dư}}{\text{tổng số mol HY tại điểm tương đương}} = \frac{(C'_{HY})_{dư}}{(C_{HY})_{td}}$$

hoặc

$$q = -\frac{\text{số mol HY còn thiếu}}{\text{số mol HY tại điểm tương đương}} = -\frac{(C'_{HY})_{\text{thiếu}}}{(C_{HY})_{\text{td}}}$$

ở đây C' là kí hiệu chỉ nồng độ dư.

Bởi vì $(C_{HY})_{\text{td}} = (C_{XOH})_{\text{td}}$

và $(C'_{HY})_{\text{thiếu}} = (C_{XOH})_{\text{còn dư}}$

nên có thể viết :

$$q = \frac{C'_{HY}}{C_{XOH}} = -\frac{C'_{XOH}}{C_{XOH}} \quad (6.9)$$

với chấp nhận C' là nồng độ dư, C là nồng độ chất tại điểm dừng chuẩn độ

Trong trường hợp cho dư $HY(C')$, thành phần tại điểm dừng chuẩn độ : H_2O + $HY(C')$. Theo điều kiện proton (ĐKP) với mức không H_2O, HY ta có :

$$[H^+] = [OH^-] + C'_{HY}$$

suy ra $C'_{HY} = [H^+] - [OH^-]$ (6.10)

$$C_{XOH} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} \approx \frac{CV}{V + V_o} \quad (6.11)$$

(điểm dừng gần điểm tương đương)

Từ (6.11) ta rút ra

$$\frac{V_o}{V} \approx \frac{C}{C_o} \quad \text{hay} \quad \frac{V_o}{V + V_o} = \frac{C}{C + C_o}$$

và

$$C_{XOH} = \frac{CC_o}{C + C_o} \quad (6.12)$$

Tổ hợp (6.9), (6.10) ta có :

$$q = ([H^+] - [OH^-])/C_{XOH} \quad (6.13)$$

và tổ hợp (6.13) với (6.12) :

$$q = \left(h - \frac{K_w}{h}\right) \frac{C + C_o}{CC_o} \tag{6.14}$$

Trong trường hợp cho còn thiếu HY, thành phần tại điểm tương đương :



H_2O, XOH (C')

Phương trình ĐKP :

$$[H^+] = [OH^-] - C'_{XOH}$$

Suy ra $C'_{XOH} = -([H^+] - [OH^-])$ (6.15)

Tổ hợp (6.9) với (6.15) và (6.12) ta cũng vẫn được biểu thức (6.14).

Bởi vì $C'_{HY} = C_{HY} - C_{XOH}$

nên $$q = \frac{C'_{HY}}{C_{XOH}} = \frac{CV - C_oV_o}{C_oV_o} = P - 1 \tag{6.16}$$

Cũng vậy $C'_{XOH} = C_{XOH} - C_{HY}$ do đó

$$q = -\frac{C'_{XOH}}{C_{XOH}} = -\frac{C_oV_o - CV}{C_oV_o} = P - 1$$

Có thể tính dễ dàng q nếu biết P. Do đó biểu thức (6.14) cũng thu được khi tổ hợp (6.8) với (6.16) với chấp nhận $\left(h - \frac{K_w}{h}\right) \ll C, C_o$.

Chú ý rằng, biểu thức (6.16) cũng được thiết lập từ suy luận theo quy tắc đương lượng : Coi P là tỉ số số đương lượng của hai chất phản ứng. Mọi sai lệch với đại lượng này đều gây sai số, vì vậy ta luôn luôn có

$$q = P - P_{td} = P - 1 \tag{6.17}$$

Ở đây, nồng độ đương lượng bằng nồng độ mol, nên P là tỉ số mol $P = \frac{CV}{C_oV_o}$ cũng là tỉ số số đương lượng.

Ta xét một số ví dụ

Ví dụ 6.1. Đánh giá sai số khi chuẩn độ dung dịch NaOH 0,0200 M bằng HCl 0,100 M nếu kết thúc chuẩn độ tại pT = 4,0.

$$C_o = 0{,}0200M \; ; \; C = 0{,}100M \; ; \; h = 1{,}0.10^{-4} \gg \frac{K_w}{h}$$

Từ (6.14)

$$q = h\,\frac{C + C_o}{CC_o} = 1{,}0.10^{-4}\;\frac{0{,}100 + 0{,}0200}{0{,}100.0{,}0200} = 6.10^{-3} = 0{,}6\%$$

Sai số dương vì chuẩn độ quá (pT < 7,0)

Ví dụ 6.2. Đánh giá khả năng dùng metyl đỏ làm chỉ thị cho phép chuẩn độ NaOH 0,0500 M bằng HCl 0,0600 M, nếu chấp nhận sai số $q = \pm\ 0{,}1\%$.

Cách 1. Tính bước nhảy chuẩn độ.

– Đầu bước nhảy $q = -0{,}1\% = -1{,}0.10^{-3}$, $\frac{K_w}{h} \gg h$

do đó

$$\frac{K_w}{h} = -\,q\,\frac{CC_o}{C + C_o} = 1.10^{-3}\,.\,\frac{0{,}0500.0{,}0600}{0{,}0500 + 0{,}0600} = 2{,}73.10^{-5}$$

Vậy pOH = 4,56 và $pH_d = 9{,}44$

– Cuối bước nhảy $q = +\ 0{,}1\% = 1.10^{-3}$; $h \gg \frac{K_w}{h}$

$$\text{Vậy } h = 1.10^{-3}.\;\frac{6{,}00.5{,}00.10^{-4}}{(6{,}00 + 5{,}00).10^{-2}} = 2{,}73.10^{-5}$$

và $pH_c = 4{,}56$

Như vậy, $pH_c = 14 - pH_d$ và bước nhảy từ pH = 9,44 – 4,56

Metyl đỏ có pT = 5,0 nằm trong bước nhảy chuẩn độ, nên có thể dùng metyl đỏ làm chất chỉ thị.

Cách 2. Tính sai số chuẩn độ khi dùng metyl đỏ làm chỉ thị. Chất chỉ thị đổi màu từ vàng sang hồng da cam (pT = 5,0)

$$q = (1.10^{-5} - 1.10^{-9}) \frac{(6 + 5).10^{-2}}{6.5.10^{-4}} = 3,66.10^{-4} \approx 0,04\%$$

$q < 0,1\%$ nên có thể dùng metyl đỏ làm chỉ thị.

Tại điểm đầu bước nhảy chuẩn độ $\frac{K_w}{h} \gg h$ và từ (6.14) ta có

$$\frac{K_w}{h_1} = -q_1 \frac{CC_o}{C + C_o} \quad (6.18)$$

tại điểm cuối bước nhảy $h \gg \frac{K_w}{h}$ nên $h_2 = q_2 \frac{CC_o}{C + C_o}$ (6.19)

và bởi vì $-q_1 = q_2$ (đầu bước nhảy sai số âm, cuối bước nhảy sai số dương) nên $\left(\frac{K_w}{h}\right)_d = h_c$ và do đó $(pOH)_d = pH_c$ hay

$$pH_c = 14 - pH_d \quad (6.20)$$

Ta nói rằng đường chuẩn độ có tính đối xứng.

Từ (6.18) và (6.19) ta cũng thấy ngay là khi C, C_o càng lớn thì $[OH^-]$ tại điểm đầu và $[H^+]$ tại điểm cuối chuẩn độ càng lớn, nghĩa là pH tại điểm đầu bước nhảy càng lớn ; và pH tại điểm cuối bước nhảy càng bé, nghĩa là bước nhảy càng dài.

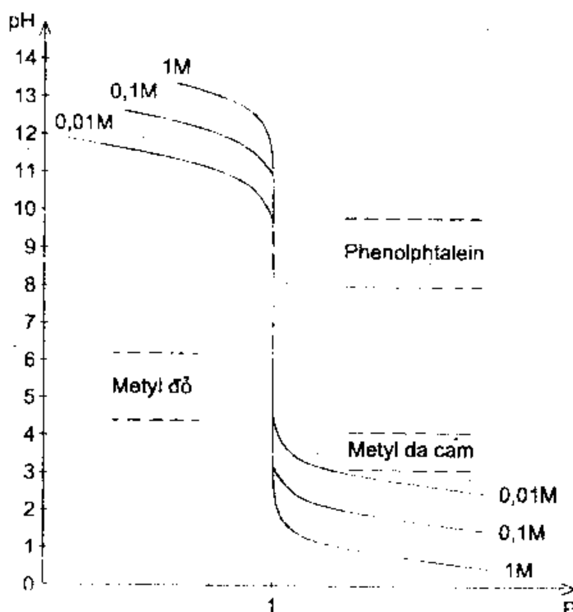
Việc tính toán cho thấy với q = ± 0,2% thì ứng với

$C = C_o = 10^{-2}$ bước nhảy chuẩn độ bằng 9 – 5

$C = C_o = 10^{-1}$ bước nhảy chuẩn độ bằng 10 – 4

$C = C_o = 1$ bước nhảy chuẩn độ bằng 11 – 3

Trên hình 6.2 có vẽ các đường chuẩn độ trong các trường hợp nồng độ các chất khác nhau



Hình 6.2. Các đường chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh ở các nồng độ khác nhau.

II – Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

1. Đường chuẩn độ

Tương tự như trên, việc áp dụng phương trình trung hòa điện cho phép rút ra phương trình đường chuẩn độ :

$$h - \frac{K_w}{h} + \frac{CV}{V + V_o} - \frac{C_oV_o}{V + V_o} = 0$$

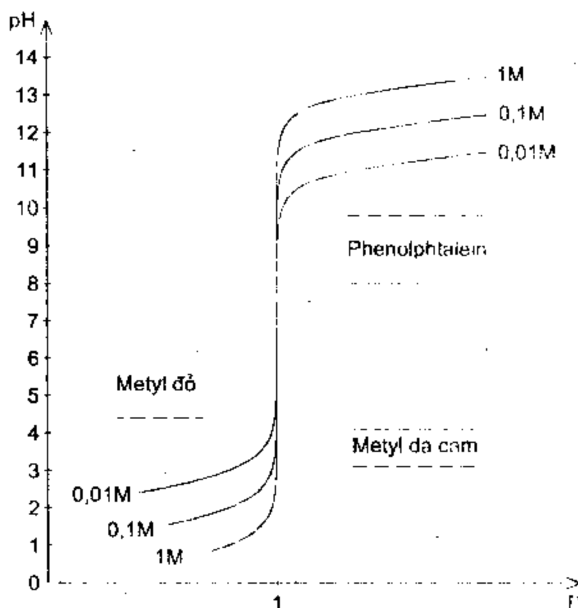
trong đó : C, V là nồng độ và thể tích dung dịch bazơ chuẩn XOH (ví dụ NaOH)

C_o, V_o là nồng độ và thể tích dung dịch axit cần chuẩn HY (ví dụ HCl).

Kết quả tổ hợp cho ta :

$$P = \frac{CV}{C_oV_o} = \frac{C\left[C_o - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]}{C_o\left[C + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]} \quad (6.21)$$

Các kết luận rút ra từ việc phân tích đường chuẩn độ, trong trường hợp chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh, cũng áp dụng được. Trên hình 6.3 có vẽ các đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh ứng với nồng độ các chất chuẩn độ khác nhau.



Hình 6.3. Đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh.

2. *Sai số chuẩn độ*

Cũng lập luận như trên ở đây ta có :

sai số chuẩn độ $$q = \frac{C'_{XOH}}{(C_{XOH})_{td}} = \frac{C'_{XOH}}{C_{HY}} \quad (6.22)$$

C'_{XOH} = nồng độ XOH cho dư

C_{XOH} = nồng độ XOH cần cho để đạt điểm tương đương

C_{HY} = tổng nồng độ HY tại điểm dừng chuẩn độ

Thay $C'_{XOH} = [OH^-] - [H^+]$

$$C_{HY} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} \approx \frac{CC_o}{C + C_o}$$

vào (6.22) ta rút ra phương trình đường chuẩn độ

$$q = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_o}{CC_o} \qquad (6.23)$$

Biểu thức (6.23) cũng được rút ra dễ dàng bằng cách tổ hợp (6.17) với (6.21) nếu chấp nhận $\left(h - \frac{K_w}{h}\right) \ll C,\ C_o$.

Chú ý rằng, với q đã cho trước và với nồng độ các chất chuẩn độ giống nhau thì pH tại điểm đầu bước nhảy ở đây trùng với pH tại điểm cuối bước nhảy trong trường hợp chuẩn độ ngược lại (bazơ mạnh bằng axit mạnh), và dĩ nhiên pH tại điểm cuối bước nhảy ở đây lại trùng với pH tại điểm đầu bước nhảy trong trường hợp trên.

Trong các phép chuẩn độ nếu tính được sai số chuẩn độ ta có thể tính chính xác nồng độ các chất chuẩn độ.

Ví dụ 6.3. Tính chính xác nồng độ dung dịch HCl, biết rằng khi chuẩn độ 50,00 *ml* dung dịch axit này phải dùng hết 30,00 *ml* dung dịch NaOH 0,0500 *M* để làm đổi màu metyl da cam từ đỏ sang vàng (pT = 4,4).

Nồng độ gần đúng (thực nghiệm, C_{oTN}) của HCl :

$$C_{oTN} = \frac{0,0500.30,00}{50,00} = 0,0300M$$

Sai số chuẩn độ :

$$q = -10^{-4,4}.\frac{0,0500 + 0,0300}{5,00.3,00.10^{-4}} = -2,1.10^{-3}$$

Nồng độ chính xác của HCl :

$$C_{oHCl} = 0,0300 + 0,0300.2,1.10^{-3} = 0,03006M.$$
$$= 0,0301M$$

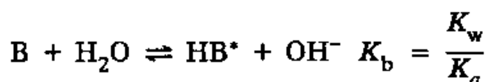
§6.3. CHUẨN ĐỘ CÁC ĐƠN AXIT YẾU VÀ ĐƠN BAZƠ YẾU

I – Chuẩn độ đơn bazơ yếu bằng axit mạnh

1. Đường chuẩn độ

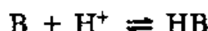
Trong trường hợp tổng quát khi chuẩn độ V_o *ml* bazơ B* nồng độ C_o *mol/l* bằng dung dịch axit mạnh HY *C mol/l*

– trước khi chuẩn độ, dung dịch có phản ứng bazơ :



$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^{*} + OH^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

– Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$B + H^+ \rightleftharpoons HB$$

Tại điểm tương đương, thành phần chủ yếu của dung dịch là HB, H_2O, vì vậy dung dịch có phản ứng axit yếu



$$HB \rightleftharpoons H^+ + B \qquad K_a \qquad (6.24)$$

Nói chung phải chọn các chất chỉ thị có pT < 7.

---

* Để tổng quát chúng tôi không ghi điện tích của bazơ B và axit liên hợp HB (nếu B không tích điện thì axit liên hợp là BH^+, còn nếu bazơ là anion B^- thì axit liên hợp HB không tích điện)

Việc đánh giá pH tại điểm tương đương thường được tiến hành dựa vào cân bằng :

$$HB \rightleftharpoons H^+ + B \qquad K_a$$

$$C \qquad \frac{C_oV_o}{V_{td} + V_o}$$

$$[\ ] \quad \left(\frac{C_oV_o}{V_{td} + V_o} - h\right) \quad h \qquad h$$

Phương trình đường chuẩn độ được xây dựng từ phương trình định luật bảo toàn proton. Chẳng hạn, đối với phép chuẩn độ B là bazơ không tích điện bằng HY :

$$[H^+] - [OH^-] + [BH^+] - [Y^-] = 0$$

ở đây : $$[BH^+] = C_B\, \alpha_{BH^+} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} \cdot \frac{h}{K_a + h} \qquad (6.25)$$

$$[Y^-] = C_{HY} = \frac{CV}{V + V_o}$$

Sau khi tổ hợp ta có phương trình

$$h - \frac{K_w}{h} - \frac{CV}{V + V_o} + \frac{C_oV_o}{V + V_o}\,\frac{h}{K_a + h} = 0 \qquad (6.26)$$

và cuối cùng

$$P = \frac{CV}{C_oV_o} = \frac{C\left[C_o\frac{h}{K_a + h} + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]}{C_o\left[C - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]} \qquad (6.27)$$

Trong bảng (6.3) có ghi kết quả tính đường chuẩn độ NH_3 0,100*M* bằng HCl 0,100*M*.

Ở đây $C = C_o = 0,100$; $K_a = 5,75.10^{-10}$

Tại điểm tương đương : $[H^+] \approx \sqrt{K_a C_{NH_4^+}}$ và

$$h_{tđ} = \sqrt{5,75.10^{-10}.\frac{0,100}{2}} = 5,36.10^{-6}$$

$$pH_{tđ} = 5,27$$

Về nguyên tắc có thể chọn metyl đỏ (pT = 5) ; metyl da cam (pT = 4) làm chỉ thị.

Bảng 6.3

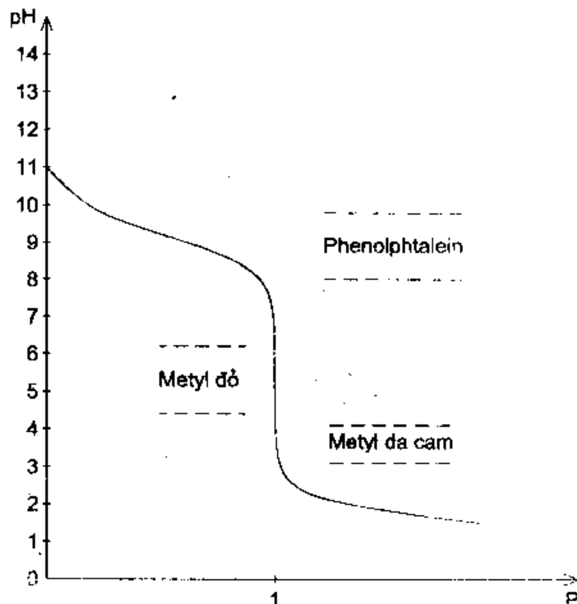
Kết quả tính đường chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch HCl

$C = C_o = 0,100M$; $K_{aNH_4^+} = 5,75.10^{-10}$

pH	$h - \frac{K_w}{h}$	$\frac{h}{K_a + h}$	P	$q = (P-1)\%$
10,00	$-1,0.10^{-4}$	0,148	0,147	−85,3
9,00	$-1,0.10^{-5}$	0,635	0,635	−36,5
8,00	$-9,9.10^{-7}$	0,946	0,946	−5,4
7,00	0	0,994	0,994	−0,6
6,50	$2,84.10^{-7}$	0,9982	0,9982	−0,18
6,00	$9,9.10^{-7}$	0,9994	0,9994	−0,06
5,00	$1,0.10^{-5}$	0,99994	1,00014	+0,01
4,00	$1,0.10^{-4}$	0,999994	1,002	+0,2
3,50	$3,16.10^{-4}$	0,999998	1,003	+0,3
3,00	$1,0.10^{-3}$	1,00000	1,020	+2,0
2,00	$1,0.10^{-2}$	1,00000	1,22	+22

Trên hình 6.4 có vẽ đường chuẩn độ dựa vào các kết quả tính được trên bảng 6.3. Đường chuẩn độ có dạng như đối với trường hợp chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh. Điểm khác

là bước nhảy chuẩn độ hẹp hơn (6,5 – 4,0 ứng với sai số ± 0,1 – 0,2%) và lệch vào vùng axit. Như đã dự đoán ở trên, ta chỉ có thể dùng các chất chỉ thị có chỉ số chuẩn độ pT < 7, ví dụ phenol đỏ (pT = 6), metyl đỏ (pT = 5), metyl da cam (pT = 4)



Hình 6.4. Đường chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng HCl $C = C_o = 0,100M$

Tuy vậy, trên đường cong ở hình 6.4 ta cũng thấy metyl đỏ là chất chỉ thị tốt, vì chỉ số chuẩn độ nằm trong bước nhảy, sát điểm tương đương.

2. *Sai số chuẩn độ*

$$q = \frac{(C'_{HY})_d}{(C_{HY})_{td}} = -\frac{(C'_{HY})_t}{(C_{HY})_{td}} \qquad (6.28)$$

Ở đây : $(C'_{HY})_d$ = nồng độ dung dịch chuẩn HY cho quá dư so với nồng độ $(C_{HY})_{td}$ gần để đạt đến điểm tương đương ;

$(C'_{HY})_t$ = nồng độ dung dịch HY còn thiếu so với lượng cần để đạt điểm tương đương.

Bởi vì $(C_{HY})_{td} = (C_B)_{td}$ nên có thể viết (6.28) dưới dạng

$$q = \frac{C'_{HY}}{C_B} = -\frac{C'_B}{C_B} \qquad (6.29)$$

C'_B = nồng độ B còn dư chưa bị chuẩn độ ; C'_{HY} = nồng độ HY dư. (Các biểu thức (6.28) ; (6.29) cũng được thiết lập từ

quy tắc đương lượng giống như trường hợp chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh)

Áp dụng điều kiện proton cho hệ khi còn dư B (chưa bị chuẩn độ)

TPGH : HB, B(C'), H_2O

ĐKP : $[H^+] = [OH^-] + [B] - C'_B$

Suy ra

$$C'_B = -([H^+] - [OH^-]) + [B] \qquad (6.30)$$

Sai số (tổ hợp (6.30) với (6.29)) :

$$q = \frac{([H^+] - [OH^-])}{C_B} - \frac{[B]}{C_B} = \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_B} - \alpha_B \qquad (6.31)$$

Ở đây, $C_B = \dfrac{C_oV_o}{V + V_o} \approx \dfrac{CC_o}{C + C_o}$

$$\alpha_B = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

Cuối cùng ta có biểu thức tính sai số chuẩn độ :

$$q = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_o}{CC_o} - \alpha_B \qquad (6.32)$$

Phương trình (6.32) cũng thu được khi tổ hợp phương trình điều kiện proton áp dụng cho hệ HB, + HY (C') + H_2O (dư HY) và biểu thức (6.28).

Trong trường hợp này ta cũng có

$$q = P - 1 \qquad (6.33)$$

$P = \dfrac{CV}{C_oV_o}$ là tỉ số đương lượng cũng là tỉ số *mol* của hai chất phản ứng.

Tổ hợp (6.33) với (6.27) ta cũng rút ra (6.32) với chấp nhận ở gần điểm tương đương $\left(h - \dfrac{K_w}{h}\right) \ll C, C_o$.

Phương trình (6.32) khác với phương trình (6.14) bởi đại lượng $-\alpha_B$, chỉ phần bazơ B còn dư chưa bị chuẩn độ.

Ví dụ 6.4. Chọn chất chỉ thị thích hợp trong số các chất : metyl da cam, metyl đỏ, phenol đỏ, phenolphtalein để xác định điểm tương đương của phép chuẩn độ NH_3 0,0300M bằng HCl 0,0600M.($K_{a_{NH_4^+}} = 5,75.10^{-10}$)



Tại điểm tương đương : $V_{HCl} = \dfrac{0,0300 V_o}{0,0600} = \dfrac{V_o}{2}$;

$$C_{NH_4^+} = \frac{C_o V_o}{V_o + \dfrac{V_o}{2}} = 0,0300 \cdot \frac{1}{1,5} = 0,0200M$$

$$[H^+]_{td} = \sqrt{5,75.10^{-10}.0,0200} = 3,39.10^{-6};\ pH_{td} = 5,47$$

Ta có thể chọn các chất chỉ thị : metyl da cam (pT = 4,0) ; metyl đỏ (pT = 5,0) ; phenol đỏ (pT = 6,0)

Với metyl da cam : pT = 4,0 ; $h = 1.10^{-4} \gg K_a$; $h \gg \dfrac{K_w}{h}$, do đó phương trình (6.32) được đơn giản thành :

$$q = h\frac{C + C_o}{CC_o} - \frac{K_a}{h} = 1.10^{-4}.\frac{0,03 + 0,06}{0,03.0,06} - \frac{5,75.10^{-10}}{1.10^{-4}} =$$

$$= 5.10^{-3} - 5,75.10^{-6} = 0,5\%$$

Sai số ở đây dương vì đã chuẩn độ quá (pT = 4 < 5,47)

Với metyl đỏ : pT = 5,0, $h = 1.10^{-5} \gg K_a$; $h \gg \dfrac{K_w}{h}$

$$q = 1,0.10^{-5}\frac{0,06 + 0,03}{0,03.0,06} - \frac{5,75.10^{-10}}{1.10^{-5}} =$$

$$= 5.10^{-4} - 5,75.10^{-5} = 4.10^{-4} = 0,04\%$$

Với phenol đỏ : pT = 6,0, $h = 1.10^{-6}$

$$q = 1.10^{-6}.\frac{0,06 + 0,03}{0,03.0,06} - \frac{5,75.10^{-10}}{1.10^{-6}} =$$

$$= 5.10^{-5} - 5,75.10^{-4} = -5.10^{-4} = -0,05\%$$

Sai số âm vì chuẩn độ thiếu (pT = 6,0 > 5,47)

Kết luận : có thể dùng metyl đỏ và phenol đỏ vì sai số bé nhất.

Ví dụ 6.5. Đánh giá pH tại bước nhảy trong phép chuẩn độ dung dịch NH_3 0,0300 *M* bằng dung dịch HCl 0,200*M* nếu chấp nhận sai số $q = \pm 0,1\%$.

Vì sai số bé nên có thể coi $[H^+] \approx [H^+]_{tđ} \gg K_a$. Tổ hợp (6.32) ta rút ra :

$$h^2 - qC^oh - (K_aC^o + K_w) = 0$$

ở đây $$C^o = \frac{CC_o}{C + C_o} = \frac{0,200.0,0300}{0,200 + 0,0300} = 2,61.10^{-2}$$

Đầu bước nhảy $q = -0,1\% = -1.10^{-3}$

$$h_1^2 + 2,61.10^{-5}h - 1,500.10^{-11} = 0$$

tính ra $h_1 = 5,62.10^{-7}$, $pH_1 = 6,25$

Cuối bước nhảy, $q = +0,1\% = 1.10^{-3}$

$$h_2^2 - 2,61.10^{-5}\,h - 1,500.10^{-11} = 0$$

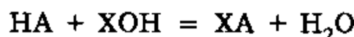
$$h_2 = 2,67.10^{-5},\ pH_2 = 4,57$$

Bước nhảy từ 6,25 đến 4,57

II - Chuẩn độ đơn axit yếu bằng bazơ mạnh

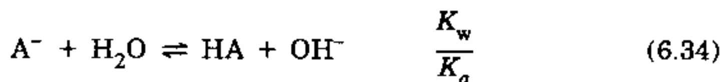
Xét trường hợp chuẩn độ $V_o ml$ dung dịch axit HA $C_o M$ bằng dung dịch XOH *C M*.

Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$HA + XOH = XA + H_2O$$

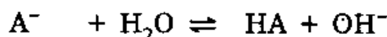
Tại điểm tương đương thành phần dung dịch gồm có X^+, A^-, H_2O. Dung dịch có phản ứng bazơ :



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad \frac{K_w}{K_a} \qquad (6.34)$$

Chỉ có thể chọn các chất chỉ thị có pT > 7.

pH tại điểm tương đương được đánh giá dựa vào cân bằng (6.34)



$$A^- \quad + H_2O \rightleftharpoons \quad HA + OH^-$$

$$C \qquad \frac{C_oV_o}{V + V_o}$$

$$[\ ] \qquad \left(\frac{C_oV_o}{V + V_o} - x\right) \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{\left(\frac{C_oV_o}{V + V_o} - x\right)} = K_b = \frac{K_w}{K_a} \qquad (6.35)$$

Đối với trường hợp chuẩn độ axit axetic 0,100 *M* bằng NaOH 0,100*M* ta có : $C = C_o = 0,100M$; $K_a = 1,74.10^{-5}$. Từ (6.35) ta rút ra :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}.\frac{C_o}{2}} = \sqrt{\frac{10^{-14}.0,100}{2.1,74.10^{-5}}} = 5,36.10^{-6}$$

$$pOH = 5,27 \text{ và } pH = 8,73.$$

Ta có thể chọn phenolphtalein làm chỉ thị vì $pT = 9 \approx pH_{td}$.

1. Đường chuẩn độ

Xuất phát từ định luật bảo toàn proton (mức không : HA, XOH) ta có :

$$[H^+] - [OH^-] - [A^-] + [X^+] = 0 \qquad (6.36)$$

ở đây : $$[A^-] = C_{HA}\alpha_{A^-} = \frac{C_oV_o}{V + V_o}\,\frac{K_a}{K_a + h} \ ;$$

$$[X^+] = \frac{CV}{V + V_o}$$

Bảng 6.4

Kết quả tính đường chuẩn độ dung dịch axit axetic bằng dung dịch NaOH ($C = C_o = 0,100M$, $K_a = 1,74.10^{-5}$)

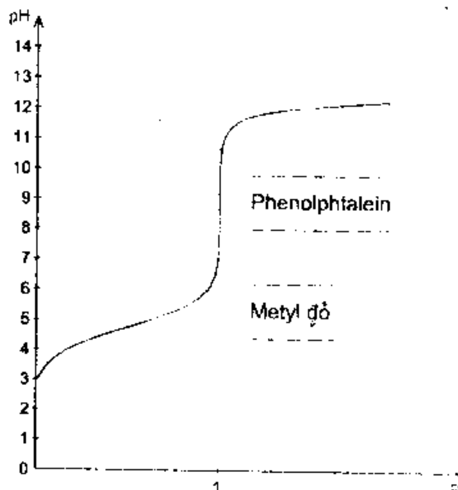
pH	$h - \frac{K_w}{h}$	$\frac{K_a}{K_a + h}$	P	$q = (P - 1)\%$
3,00	$1,0.10^{-3}$	0,0171	0,007	−99,3
4,00	$1,0.10^{-4}$	0,1482	0,147	−85,3
5,00	$1,0.10^{-5}$	0,6350	0,635	−36,5
6,00	$9,9.10^{-7}$	0,946	0,946	−5,4
6,50	$2,84.10^{-7}$	0,9839	0,9822	−1,8
7,00	0	0,9943	0,9943	−0,57
7,50	$-2,85.10^{-7}$	0,9982	0,9982	−0,18
8,00	$-9,0.10^{-7}$	0,9994	0,9994	−0,06
8,50	$-3,16.10^{-6}$	0,99982	0,99982	−0,018
9,0	$-1,0.10^{-5}$	0,999942	1,00004	+0,004
10,0	$-1,0.10^{-4}$	0,999994	1,002	0,2
10,50	$-3,16.10^{-4}$	0,9999982	1,0063	0,63
11,00	$-1,0.10^{-3}$	1,00000	1,02	2,0
12,00	$-1,0.10^{-2}$	1,00000	1,22	22,0

Thay các giá trị này vào (6.36) và sau khi tổ hợp cần thiết ta có :

$$P = \frac{CV}{C_oV_o} = \frac{C\left[C_o\frac{K_a}{K_a + h} - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]}{C_o\left[C + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]} \qquad (6.37)$$

Trong bảng 6.4 có ghi kết quả tính đường chuẩn độ axit axetic bằng NaOH với $C = C_o = 0,100M$

Kết quả tính trên bảng 6.4 và biểu diễn trên hình 6.5 cho thấy đường chuẩn độ có bước nhảy pH từ 7,5 – 10 ($q \approx \pm 0{,}2\%$) hẹp hơn nhiều so với trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh cùng nồng độ. Bước nhảy lệch sang vùng bazơ. Dùng phenolphtalein (pT = 9,0) làm chỉ thị cho kết quả tốt $q < +0{,}01\%$). Có thể chuẩn độ đến màu đỏ của phenol đỏ (pT = 8), tuy vậy ở đây màu chất chỉ thị sẽ biến đổi rất chậm.



Hình 6.5. Đường chuẩn độ dung dịch HAx bằng dung dịch NaOH

2. Sai số chuẩn độ

Cũng lí luận như đối với trường hợp chuẩn độ bazơ B bằng axit mạnh HY, ở đây ta có :

$$q = -\frac{C'_{HA}}{C_{HA}} \qquad \text{hoặc} \qquad q = \frac{C'_{XOH}}{C_{HA}} \tag{6.38}$$

C'_{HA} = nồng độ axit chưa bị chuẩn độ

C'_{XOH} = nồng độ XOH dư so với lượng cần thiết để đạt tới điểm tương đương.

Áp dụng điều kiện proton với mức không là A^-, HA (C'_{HA}), H_2O (tại điểm dừng chuẩn độ) ta có :

$$[H^+] = [OH^-] - [HA] + C'_{HA}$$

ta rút ra

$$C'_{HA} = [H^+] - [OH^-] + [HA]$$

và sai số : $$q = -([H^+] - [OH^-])/C_{HA} - \alpha_{HA} \qquad (6.39)$$

trong đó, $$\alpha_{HA} = \frac{h}{K_a + h} \; ; \; C_{HA} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} \approx \frac{CC_o}{C + C_o} \qquad (6.40)$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức (6.39) và sau khi tổ hợp đơn giản ta có :

$$q = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{1}{C_{HA}} - \alpha_{HA}$$

hay $$q = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_o}{CC_o} - \frac{h}{K_a + h} \qquad (6.41)$$

Ví dụ 6.6. Đánh giá sai số khi chuẩn độ dung dịch axit axetic 0,0500M bằng dung dịch NaOH 0,100M đến xuất hiện màu hồng của phenolphtalein (pT = 9,00)

$$C = 0,100, \; C_o = 0,0500, \; pT = 9,00, \; h = 1,0.10^{-9}$$

$$\frac{K_w}{h} = 1,0.10^{-5}$$

$$\frac{K_w}{h} \gg h$$

$$q = 1,0.10^{-5}\frac{0,100 + 0,0500}{0,100 \,.\, 0,0500} - \frac{1,0 \,.\, 10^{-9}}{1,74 \,.\, 10^{-5} + 10^{-9}} =$$

$$= 2,4.10^{-4} = 0,024\%$$

Ví dụ 6.7. Tính pH của dung dịch thu được khi đã thêm 9,98*ml* dung dịch NaOH 0,100*M* vào 20,00*ml* dung dịch HAx 0,0500*M*

$$P = \frac{9,98.0,100}{20,00.0,0500} = 0,998$$

$$q = 0,998 - 1 = -0,002 = -2.10^{-3}$$

Có thể coi $h \ll K_a$. Tổ hợp (6.41) ta được phương trình bậc hai :

$$h^2 + \frac{qC^oK_a}{C^o + K_a}h - \frac{K_aK_w}{C^o + K_a} = 0$$

Với $q = -2.10^{-3}$; $C^o = \frac{0,100 \,.\, 0,0500}{0,100 + 0,0500} = \frac{1}{30}$, $K_a = 1,74.10^{-5}$

ta có :

$$h^2 - 3,478.10^{-8}h - 5,22.10^{-18} = 0$$

và $\quad h = 3,49.10^{-8} \qquad pH = 7,46$

3. Kết luận chung về chuẩn độ các đơn axit và đơn bazơ yếu

a) Điểm tương đương của phép chuẩn độ nằm trong vùng axit (chuẩn độ bazơ yếu) hoặc vùng bazơ (chuẩn độ axit yếu).

b) Bước nhảy chuẩn độ hẹp hơn nhiều so với trường hợp chuẩn độ axit và bazơ mạnh cùng nồng độ và nằm lệch vào vùng axit hoặc bazơ. Cũng như trong trường hợp chuẩn độ axit và bazơ mạnh, bước nhảy phụ thuộc nồng độ các axit và bazơ chuẩn độ. Nồng độ càng bé thì bước nhảy càng hẹp và sai số càng lớn. Ngoài ra còn phụ thuộc hằng số phân li của axit và bazơ chuẩn độ. Từ biểu thức (6.32) ta thấy với nồng độ các chất chuẩn độ cho sẵn thì sai số khi chuẩn độ các bazơ yếu càng bé khi hằng số phân li K_a của axit liên hợp với bazơ chuẩn độ càng bé, ngược lại từ (6.41) ta thấy khi chuẩn độ axit yếu thì sai số càng bé khi hằng số phân li của axit càng lớn. Nói cách khác, axit và bazơ chuẩn độ càng mạnh thì sai số càng bé, bước nhảy chuẩn độ càng lớn.

c) Khả năng chuẩn độ các đơn axit phụ thuộc tích hằng số phân li và nồng độ các axit. Từ (6.41) với chấp nhận $h \ll K_w/h$ ta rút ra :

$$qK_aC^oh + (q + 1)h^2C^o - K_w(K_a + h) = 0 \qquad (6.42)$$

Chia (6.42) cho h ta được

$$qK_aC^o + (q+1)hC^o - K_w\frac{K_a + h}{h} = 0$$

Thay $h = [H^+]_{td} \approx \sqrt{K_wK_a/C^o}$ vào và coi $q \ll 1$ ta rút ra :

$$qK_aC^o - K_w = 0$$

suy ra $$K_aC^o = \frac{K_w}{q} \quad (6.43a)$$

Nếu coi $C^o = \frac{C_o}{2}$ thì điều kiện chuẩn độ đơn axit HA là

$$K_aC_o = \frac{2K_w}{q} \quad (6.43)$$

Chẳng hạn, muốn chuẩn độ chính xác đến 0,2% thì $K_aC_o \geqslant 10^{-11}$, nếu $C_o = 1.10^{-3}$ thì K_a phải lớn hơn 1.10^{-8}.

4. Ý nghĩa của các số hạng trong các phương trình tính sai số chuẩn độ (6.31) và (6.39) được suy luận đơn giản như sau :

Trong trường hợp chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh thành phần "lí tưởng" tại điểm tương đương chỉ có thể là nước và axit liên hợp với bazơ chuẩn độ (HB^+). Phương trình sai số chuẩn độ phản ánh sự sai khác giữa thành phần thực tế có trong dung dịch với thành phần "lí tưởng" tại điểm tương đương. Số hạng thứ nhất của phương trình (6.31) phản ánh *phần dư của H^+ hoặc OH^- so với H_2O*. Hiệu $([H^+] - [OH^-])/C_B$ có dấu dương vì chuẩn độ bazơ bằng axit. Số hạng thứ hai phản ánh phần *bazơ* (α_B) *còn dư chưa bị chuẩn độ*. Số hạng này luôn luôn tồn tại vì ngay cả tại điểm tương đương vẫn có mặt B trong dung dịch do cân bằng phân li của BH^+.

Cũng lí luận tương tự như vậy, trong phương trình chuẩn độ axit HA bằng XOH (6.39), số hạng thứ nhất có dấu âm vì đây là phần dư H^+ so với OH^-, số hạng thứ hai phản ánh phần axit chưa bị chuẩn độ (α_{HA}), có dấu âm.

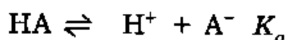
§6.4. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP CÁC ĐƠN AXIT VÀ ĐƠN BAZƠ

I – Hỗn hợp axit mạnh và đơn axit yếu

Giả sử ta chuẩn độ $V_o ml$ dung dịch chứa axit mạnh HY C_{o1} *mol/l* và HA $C_{o2}M$ bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh XOH C *mol/l*. Trong dung dịch có các quá trình :



$$HY \rightarrow H^+ + Y^-$$



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a$$

Mới đầu khi thêm XOH thì chủ yếu axit mạnh HY bị trung hòa, bởi vì sự có mặt lượng lớn ion H^+ do HY phân li ra làm hạn chế quá trình phân li của axit HA. Khi nồng độ HY còn rất ít thì axit HA bị trung hòa một phần, nhiều hay ít là tùy theo hằng số phân li của axit HA lớn hay bé.

Trong trường hợp axit HA rất yếu (K_a rất bé) thì phần axit HA bị trung hòa tại điểm tương đương thứ nhất (chuẩn độ HY) là không đáng kể và pH của dung dịch ở đây được tính theo cân bằng phân li của axit HA và ta có thể chuẩn độ riêng HY trong hỗn hợp. Tuy vậy, cũng có thể dự đoán là do sự có mặt của axit HA mà pH của dung dịch sẽ biến đổi chậm khi thêm dư XOH, bước nhảy chuẩn độ hẹp, độ chính xác chuẩn độ không cao.

Giả sử ta ngừng chuẩn độ khi trong dung dịch còn có lượng dư HY chưa bị chuẩn độ. Thành phần dung dịch tại thời điểm này gồm HA, H_2O, HY (C'). Phương trình điều kiện proton

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] + C'_{HY}$$

Ta rút ra phương trình tính sai số chuẩn độ :

$$q_I = -\frac{C'_{HY}}{C_{HY}} = -\frac{[H^+] - [OH^-]}{C_{HY}} + \frac{[A^-]}{C_{HY}} \qquad (6.44)$$

$$C_{HY} = \frac{C_{o1}V_o}{V + V_o} = \frac{CC_{o1}}{C + C_{o1}} ;$$

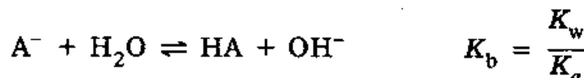
$$[A^-] = \frac{C_{o2}V_o}{V+V_o}\alpha_{A^-} \ ; \text{ở đây } \alpha_{A^-} = \frac{K_a}{K_a+h}$$

Thay các đại lượng này vào biểu thức (6.44) và sau khi tổ hợp đơn giản ta có :

$$q_I = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C+C_{o1}}{CC_{o1}} + \frac{C_{o2}}{C_{o1}}\alpha_{A^-} \qquad (6.45)$$

Như vậy, sai số chuẩn độ axit mạnh trong hỗn hợp của nó với axit yếu phụ thuộc cả nồng độ và độ mạnh của axit này.

Trong trường hợp không thể chuẩn độ riêng axit mạnh trong hỗn hợp thì phải chuẩn độ tổng axit trong hỗn hợp. pH tại điểm tương đương được tính theo cân bằng thu proton của anion A^-



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Có thể chứng minh dễ dàng tại điểm tương đương thứ hai :

$$q_{II} = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C+C_{o1}+C_{o2}}{C(C_{o1}+C_{o2})} - \frac{C_{o2}}{C_{o1}+C_{o2}}\alpha_{HA} \qquad (6.46)$$

Với $\alpha_{HA} = \dfrac{h}{K_a+h}$

Các biểu thức (6.41) và (6.46) có dạng tương đồng nhau, chỉ khác thừa số nồng độ.

Ví dụ 6.8. Đánh giá sai số khi chuẩn độ riêng HCl trong hỗn hợp HCl 0,0100*M* và H_3BO_3 1,000*M* bằng dung dịch NaOH 0,1000*M*, dùng metyl da cam làm chỉ thị (pT = 4,4). Coi H_3BO_3 là một đơn axit K_a = $5{,}75.10^{-10}$.

$$C_{o1} = 0{,}0100 \ ; \ C_{o2} = 1{,}000 \ ; \ C = 0{,}1000$$

$$h = 10^{-4,4} = 4.10^{-5}$$

$$q = -4.10^{-5}.\frac{0{,}11}{0{,}001} + \frac{1}{0{,}01}.\frac{5{,}75.10^{-10}}{4.10^{-5}} = 2{,}97.10^{-3}$$

$$= 0{,}3\%$$

Ví dụ 6.9. Tính sai số khi chuẩn độ hỗn hợp HCl 0,0100*M* và CH_3COOH 0,0100*M* bằng NaOH 0,100*M* dùng phenolphtalein làm chỉ thị (pT = 9).

Áp dụng (6.46) ta có

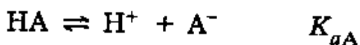
$$q = 1.10^{-5}.\frac{0,12}{0,002} - \frac{0,010}{0,020}.\frac{1.10^{-9}}{1,74.10^{-5}} = 0,06\%$$

Sai số dương vì $pH > pH_{tđ}$

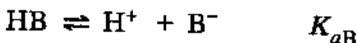
II – Hỗn hợp hai đơn axit yếu

Giả sử ta chuẩn độ $V_o ml$ hỗn hợp axit HA C_{o1} *M* và axit HB C_{o2} *M* bằng dung dịch XOH *C M*.

Trong dung dịch có các cân bằng :



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_{aA}$$



$$HB \rightleftharpoons H^+ + B^- \qquad K_{aB}$$

Nếu $K_{aA} > K_{aB}$ thì mới đầu axit HA bị trung hòa trước và khi một phần HA đã bị chuẩn độ thì sẽ xảy ra phản ứng trung hòa đồng thời cả hai axit.

Ta hãy xét pH tại điểm tương đương thứ nhất khi đã cho một lượng tương đương XOH với lượng HA ($CV_I = C_{o1}V_o$). Thành phần dung dịch tại điểm tương đương thứ nhất gồm có XA, HB và H_2O.

Áp dụng điều kiện proton với mức không là A^-, HB, H_2O ta có :

$$[H^+] = [OH^-] - [HA] + [B^-]$$

$$h = \frac{K_w}{h} - \frac{1}{K_{aA}}[A^-]h + K_{aB}\frac{[HB]}{h}$$

Sau khi tổ hợp cần thiết ta rút ra biểu thức đánh giá gần đúng bước một nồng độ ion H^+ tại điểm tương đương thứ nhất.

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w + K_{aB}\dfrac{C_{o2}V_o}{V_I + V_o}}{1 + K_{aA}^{-1}\dfrac{C_{o1}V_o}{V_I + V_o}}} \tag{6.47}$$

Khi $K_{aB}\dfrac{C_{o2}V_o}{V_I + V_o} \gg K_w$ và $K_A^{-1}\dfrac{C_{o1}V_o}{V_I + V_o} \gg 1$ thì ta có biểu thức đơn giản :

$$h_1 = \sqrt{K_{aA}K_{aB}\frac{C_{o2}}{C_{o1}}} \tag{6.48}$$

Khả năng chuẩn độ riêng axit HA trong hỗn hợp tùy thuộc quan hệ giữa hai hằng số phân li của 2 axit. Việc chứng minh cho thấy để có thể chuẩn độ riêng axit HA trong hỗn hợp với sai số chuẩn độ không vượt quá q thì tỉ số $\dfrac{K_{aA}}{K_{aB}}$ phải thỏa mãn điều kiện

$$\frac{K_{aA}}{K_{aB}} \geqslant \frac{C_{o2}}{C_{o1}} \cdot \frac{1-q}{q^2} \tag{6.49}$$

Khi $C_{o2} = C_{o1}$ và $q \leqslant 0,1\%$ thì $\dfrac{K_{aA}}{K_{aB}} \geqslant 10^6$.

Khi $q \leqslant 1\%$ thì $\dfrac{K_{aA}}{K_{aB}} \geqslant 10^4$.

Khi chuẩn độ đến điểm tương đương thứ nhất thì sai số chuẩn độ do còn dư HA (C'_{HA}) là :

$$q = -\frac{C'_{HA}}{C_{HA}}$$

Theo điều kiện proton với mức không là A^-, HB, HA, H_2O, ta có :

$$[H^+] = [OH^-] + [B^-] - [HA] + C'_{HA}$$

do đó :

$$-C'_{HA} = -[H^+] + [OH^-] + [B^-] - [HA]$$

và sai số

$$q = -([H^+] - [OH^-])/C_{HA} - \alpha_{HA} + \frac{C_{HB}}{C_{HA}}\alpha_{B^-}$$

Ở đây,

$$\alpha_{B^-} = \frac{K_{aB}}{h + K_{aB}} \; ; \; C_{HB} = \frac{C_{o2}V_o}{V + V_o}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{h}{K_{aA} + h} \; ; \; C_{HA} = \frac{C_{o1}V_o}{V + V_o} \approx \frac{CC_{o1}}{C + C_{o1}}$$

Vì vậy :

$$q_I = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_{o1}}{CC_{o1}} - \alpha_{HA} + \frac{C_{o2}}{C_{o1}}\alpha_{B^-} \quad (6.50)$$

Khi chuẩn độ đến điểm tương đương thứ hai tức là chuẩn độ tổng lượng hai axit thì

$$q = \frac{C'_{XOH}}{(C_{XOH})_{td}} = \frac{C'_{XOH}}{(C_{HA} + C_{HB})_{td}}$$

C'_{XOH} = nồng độ XOH dư

$$(C_{XOH})_{td} = \frac{C_{XOH}V_{td}}{V_{td} + V_o} = (C_{o1} + C_{o2})\frac{V_o}{V_{td} + V_o} = \frac{C(C_{o1} + C_{o2})}{C + C_{o1} + C_{o2}}$$

Ở đây, C'_{XOH} được rút ra từ biểu thức điều kiện proton với mức không là A^-, B^-, H_2O, XOH (C')

$$[H^+] = [OH^-] - [HA] - [HB] - C'_{XOH}$$

Vì vậy ta rút ra dễ dàng :

$$q_{II} = -([H^+] - [OH^-]/(C_{HA} + C_{HB}) - \alpha_{HA}\frac{C_{HA}}{C_{HA} + C_{HB}} - \alpha_{HB}\frac{C_{HB}}{C_{HA} + C_{HB}}$$

và sau khi tổ hợp ta có :

$$q_{II} = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_{o1} + C_{o2}}{C(C_{o1} + C_{o2})} -$$

$$- \frac{C_{o1}}{C_{o1} + C_{o2}}\alpha_{HA} - \frac{C_{o2}}{C_{o1} + C_{o2}}\alpha_{HB} \qquad (6.51)$$

Ví dụ 6.10 : Đánh giá khả năng chuẩn độ riêng axit axetic trong hỗn hợp axit axetic 0,100*M* và axit boric 0,100*M* bằng dung dịch NaOH 0,100*M*. Cho $K_{HAx} = 1,74.10^{-5}$, $K_{H_3BO_3} = 5,75.10^{-10}$; sai số không quá 1%.

$$K_{HAx}/K_{H_3BO_3} = 1,74.10^{-5}/5,75.10^{-10} = 3.10^4 > \frac{C_{o2}}{C_{o1}}\,\frac{1-q}{q^2}$$

(với $q = 0,01$)

Có khả năng chuẩn độ chính xác đến 1%.

Tại điểm tương đương thứ nhất

$$h_1 = \sqrt{1,74.10^{-5}.5,75.10^{-10}} = 1,00.10^{-7} \quad pH_1 \approx 7.$$

Có thể chuẩn độ đến xuất hiện màu hồng da cam của chỉ thị phenol đỏ (pT = 7). Trên đường chuẩn độ bước nhảy pH hầu như không rõ, sự chuyển màu của chất chỉ thị xảy ra chậm. Nếu chuẩn độ đến màu đỏ của chất chỉ thị (pT = 8) thì sai số tính theo (6.50) là 5,6%.

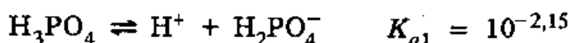
Những kết luận về việc chuẩn độ hỗn hợp các bazơ cũng được rút ra theo cách tương tự như khi xét phép chuẩn độ hỗn hợp các axit đã trình bày ở trên.

§6.5. CHUẨN ĐỘ CÁC ĐA AXIT VÀ ĐA BAZƠ

I – Đa axit

Các đa axit có thể coi như là hỗn hợp nhiều đơn axit. Trong trường hợp tỉ số các hằng số của các nấc phân li kế tiếp vượt

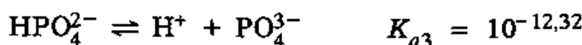
quá 10^4 thì về nguyên tắc có thể chuẩn độ riêng từng nấc với sai số không quá 1%. Chẳng hạn đối với axit photphoric



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-2,15}$$



$$H_2PO_4 \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-7,21}$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 10^{-12,32}$$

$\dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} \approx 10^5$ và $\dfrac{K_{a2}}{K_{a3}} \approx 10^5 > 10^4$, vì vậy có thể chuẩn độ riêng nấc 1 và nấc 2 như hỗn hợp hai đơn axit có hằng số phân li K_{a1} và K_{a2}.

1. pH tại các điểm tương đương

Tại điểm tương đương thứ nhất :

Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$H_3A + XOH \rightarrow XH_2A + H_2O$$

Thành phần dung dịch : H_2A^- ; H_2O

Phương trình ĐKP :

$$[H^+] = [OH^-] - [H_3A] + [HA^{2-}] + 2[A^{3-}]$$

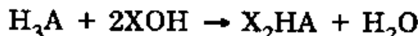
Nồng độ $[H^+]$ tại điểm tương đương :

$$[H^+]_I = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}C_1^o}{1 + K_{a1}^{-1}C_1^o}} \qquad (6.52)$$

Ở đây $C_1^o = (C_{H_3A})_1 = \dfrac{C_oV_o}{V_{td1} + V_o} = \dfrac{CC_o}{C + C_o}$

Tại điểm tương đương thứ hai :

Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$H_3A + 2XOH \rightarrow X_2HA + H_2O$$

Thành phần dung dịch : HA^{2-} ; H_2O

Phương trình định luật bảo toàn proton (ĐKP) :

$$[H^+] = [OH^-] + [A^{3-}] - [H_2A^-] - 2[H_3A]$$

Nồng độ $[H^+]$ tại điểm tương đương :

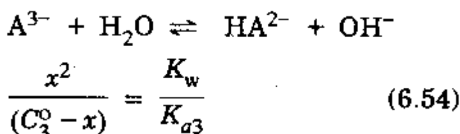
$$[H^+]_{II} = \sqrt{\frac{K_w + K_{a3}C_2^o}{1 + K_{a2}^{-1}C_2^o}} \quad (6.53)$$

ở đây, $C_2^o = (C_{H_3A})_2 = \dfrac{C_oV_o}{V_{td2} + V_o} = \dfrac{CC_o}{C + 2C_o}$

(Tại điểm tương đương $x_{max} = C_{H_3A} = \dfrac{C_{XOH}}{2}$ suy ra $2C_oV_o = CV_{td2}$ và $\dfrac{V_o}{V_{td2}} = \dfrac{C}{2C_o}$)

Thông thường K_{a3} quá bé nên không thể chuẩn độ trực tiếp đến điểm tương đương thứ ba.

Tại điểm tương đương thứ ba :



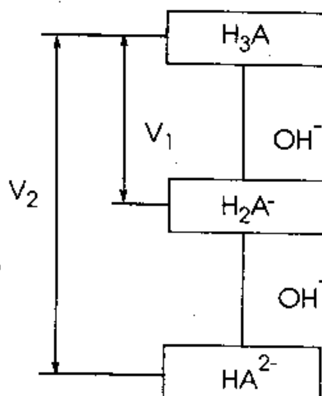
$$A^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + OH^-$$

$$\frac{x^2}{(C_3^o - x)} = \frac{K_w}{K_{a3}} \quad (6.54)$$

Từ $x = [OH^-]$ ta suy ra $[H^+]$. Ở đây,

$$C_3^o = \frac{C_oV_o}{V_{td3} + V_o} = \frac{CC_o}{C + 3C_o}$$

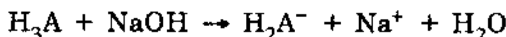
Sơ đồ chuẩn độ đa axit H_3A bằng XOH được cho trên hình 6.6.



Hình 6.6. Sơ đồ chuẩn độ axit H_3A bằng XOH ($V_2 = 2V_1$)

2. *Đường chuẩn độ*

Để xây dựng đường chuẩn độ có thể thiết lập hàm liên hệ pH – $P(mol)$, ở đây $P(mol)$ là tỉ số số *mol* của các chất phản ứng ; hoặc pH – P (dlg), ở đây $P(dlg)$ là tỉ số số đương lượng của các chất phản ứng. Trong trường hợp thứ nhất P tại các điểm tương đương là khác nhau. *Ví dụ*, chuẩn độ $H_3A(C_o, V_o)$ bằng NaOH (C,V)

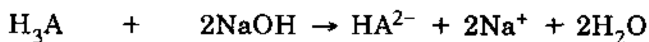


$$H_3A + NaOH \rightarrow H_2A^- + Na^+ + H_2O$$

Tại điểm tương đương thứ nhất $C_oV_o = C_oV_{td1}$, do đó

$$P_{td1}\ (mol) = \frac{CV_{td1}}{C_oV_o} = 1$$

Tại điểm tương đương thứ hai



$$H_3A \quad + \quad 2NaOH \rightarrow HA^{2-} + 2Na^+ + 2H_2O$$

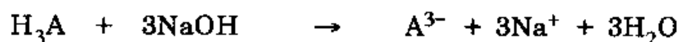


$$C_oV_o \qquad\qquad CV$$

$$(CV_{td2})/2 \quad = C_oV_o \text{ và}$$

$$P_{td2}\ (mol) = \frac{CV_{td2}}{C_oV_o} = 2$$

và tại điểm tương đương thứ ba



$$H_3A \ + \ 3NaOH \quad \rightarrow \quad A^{3-} + 3Na^+ + 3H_2O$$



$$C_oV_o \qquad CV$$

$$\frac{CV_{td3}}{3} = C_oV_o \quad \text{và} \quad P_{td3}\ (mol) = \frac{CV_{td3}}{C_oV_o} = 3$$

Theo phương pháp thứ hai thì $P(dlg)$ là tỉ số số đương lượng của chất phản ứng, luôn luôn bằng 1 ở bất kì điểm tương đương nào. Trong ví dụ ở trên :

$$P_{td1}(dlg) = \frac{CV_{td1}}{C_oV_o} = 1 \text{ (nồng độ mol của axit bằng nồng độ } dlg\text{)}$$

$$P_{td2}(dlg) = \frac{CV_{td2}}{2C_oV_o} = 1 \ (C_{N(H_3A)} = 2C_{M(H_3A)} = 2C_o)$$

$$P_{td3}(dlg) = \frac{CV_{td3}}{3C_oV_o} = 1 \ (C_{N(H_3A)} = 3C_{M(H_3A)} = 3C_o)$$

Khi thiết lập đường chuẩn độ phải tính nồng độ của các cấu tử của đa axit trong dung dịch. Để biểu diễn thành phần nồng độ này, tiện hơn cả là dùng phân số nồng độ α như đã làm đối với các đơn axit và đơn bazơ :

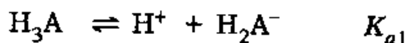
phân số nồng độ của H_3A $\alpha_{H_3A} = \dfrac{[H_3A]}{C_{H_3A}}$; $\alpha_{H_2A^-} = \dfrac{[H_2A^-]}{C_{H_3A}}$;

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{[HA^{2-}]}{C_{H_3A}} \ ; \ \alpha_{A^{3-}} = \frac{[A^{3-}]}{C_{H_3A}}$$

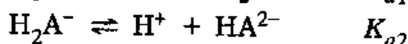
Theo định luật bảo toàn nồng độ ta có :

$$C_{H_3A} = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

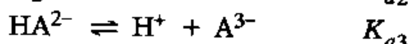
Từ định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho các cân bằng phân li của H_3A :



$$H_3A \rightleftharpoons H^+ + H_2A^- \qquad K_{a1}$$



$$H_2A^- \rightleftharpoons H^+ + HA^{2-} \qquad K_{a2}$$



$$HA^{2-} \rightleftharpoons H^+ + A^{3-} \qquad K_{a3}$$

ta rút ra :

$$[H_2A^-] = K_{a1}\frac{[H_3A]}{[H^+]}$$

$$[HA^{2-}] = K_{a1}K_{a2}\frac{[H_3A]}{[H^+]^2}$$

$$[A^{3-}] = K_{a1}K_{a2}K_{a3}\frac{[H_3A]}{[H^+]^3}$$

$$[H^+] = h$$

Sau khi tổ hợp với biểu thức định luật bảo toàn nồng độ ở trên ta có :

$$[H_3A] = C\frac{h^3}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

và

$$\alpha_{H_3A} = \frac{h^3}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \qquad (6.55)$$

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{K_{a1}h^2}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \qquad (6.56)$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}h}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (6.57)$$

$$\alpha_{A^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (6.58)$$

Đối với điaxit H_2A :

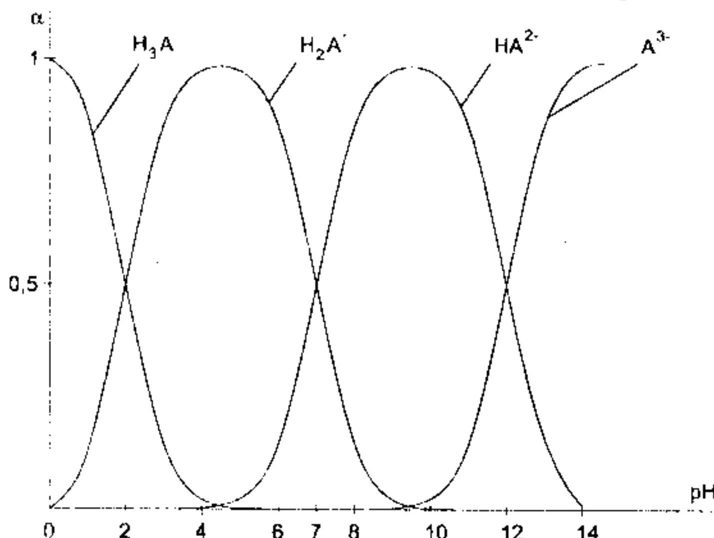
$$\alpha_{H_2A} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \quad (6.59)$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{K_{a1}h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \quad (6.60)$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \quad (6.61)$$

Dĩ nhiên đối với mỗi đa axit $\sum\alpha_i = 1$

Trên hình 6.7 có cho sự phụ thuộc các đại lượng α với pH đối với axit H_3A ($pK_{a1} = 2$; $pK_{a2} = 7$ và $pK_{a3} = 12$). Các đường cong được vẽ từ các số liệu cho trong bảng 6.5.



Hình 6.7. Sự phụ thuộc α–pH của các phần tử trong dung dịch H_3A

Bảng 6.5

Các giá trị α của các phần tử H_3A theo pH

(pK_{a1} = 2,0 ; pK_{a2} = 7,0 ; pK_{a3} = 12,0)

pH	$M = h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}$	α_{H_3A}	$\alpha_{H_2A^-}$	$\alpha_{HA^{2-}}$	$\alpha_{A^{3-}}$
1,0	0,0011	0,909	0,0909		
2,0	2.10^{-6}	0,50	0,50		
3,0	$1,1.10^{-8}$	0,0909	0,909	$9,09.10^{-5}$	
4,0	$1,011.10^{-10}$	0,00989	0,989	$9,89.10^{-4}$	
5,0	$1,011.10^{-12}$	$9,89.10^{-4}$	0,9891	$9,89.10^{-3}$	
6,0	$1,100.10^{-14}$	$9,09.10^{-5}$	0,909	0,0909	
7,0	$2,0.10^{-16}$	$5,0.10^{-6}$	0,50	0,50	
8,0	$1,1.10^{-17}$	$9,090.10^{-8}$	0,0909	0,9091	$9,1.10^{-5}$
9,0	$1,011.10^{-18}$	$9,9.10^{-10}$	0,00989	0,9891	$9,89.10^{-4}$
10,0	$1,011.10^{-19}$	–	$9,89.10^{-4}$	0,9891	$9,89.10^{-3}$
11,0	$1,10.10^{-20}$	–	$9,09.10^{-5}$	0,9090	0,09091
12,0	$2,0.10^{-21}$	–	$5,0.10^{-6}$	0,50	0,50
13,0	$1,1.10^{-21}$	–	$9,0.10^{-8}$	0,09091	0,9091
14,0	$1,01.10^{-21}$	–	$9,9.10^{-10}$	$9,901.10^{-3}$	0,9901

Phương trình tổng quát đường chuẩn độ được thiết lập từ phương trình định luật bảo toàn proton áp dụng cho hệ gồm : H_3A ($V_o ml$, $C_o M$) và XOH ($V ml$, C_M) :

$$[H^+] = [OH^-] - C_{XOH} + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] = 0 \qquad (6.62)$$

Ở đây $C_{XOH} = \dfrac{CV}{V + V_o}$; $[H_2A^-] = C_{H_3A}\alpha_{H_2A^-}$;

$$[HA^{2-}] = C_{H_3A}\alpha_{HA^{2-}} \; ; \; [A^{3-}] = C_{H_3A}\alpha_{A^{3-}} \; ; \; C_{H_3A} = \frac{C_oV_o}{V + V_o}$$

Việc tổ hợp (6.62) cho ta :

$$P = \frac{CV}{C_oV_o} = \frac{C\left[C_o(\alpha_{H_2A^-} + 2\alpha_{HA^{2-}} + 3\alpha_{A^{3-}}) - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]}{C_o\left[C + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]} \quad (6.63)$$

Bảng 6.6

Một số giá trị P theo pH đối với phép chuẩn độ H_3A bằng XOH

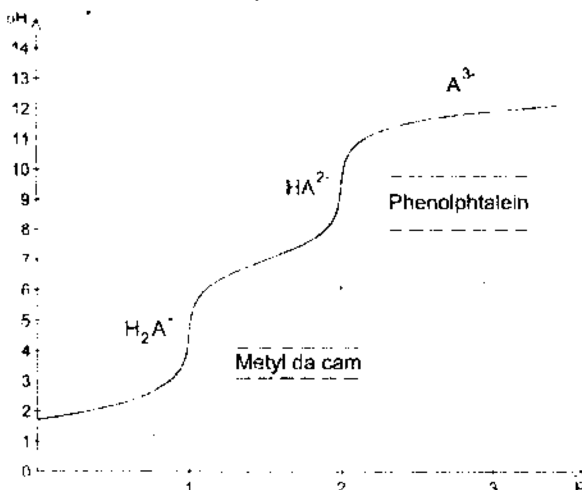
$C = C_o = 0{,}100M$; $pK_{a1} = 2{,}0$; $pK_{a2} = 7{,}0$; $pK_{a3} = 12{,}0$

pH	$\left(h - \frac{K_w}{h}\right)$	$\alpha_{H_2A^-}$	$\alpha_{HA^{2-}}$	$\alpha_{A^{3-}}$	P
3,0	$1{,}0.10^{-3}$	0,909	$9{,}09.10^{-5}$		0,890
4,0	$1{,}0.10^{-4}$	0,989	$9{,}89.10^{-4}$		0,989
5,0	$1{,}0.10^{-5}$	0,989	$9{,}89.10^{-3}$		1,0086
6,0	$0{,}99.10^{-6}$	0,909	0,0909		1,0908
7,0	0	0,50	0,50		1,50
8,0	$-0{,}99.10^{-7}$	0,09091	0,9091	$9{,}1.10^{-5}$	1,9094
9,0	$-1{,}0.10^{-5}$	0,00989	0,9891	$9{,}89.10^{-4}$	1,9914
10,0	$-1{,}0.10^{-4}$	$9{,}89.10^{-4}$	0,9891	$9{,}89.10^{-3}$	2,0119
11,0	$-1{,}0.10^{-3}$	$9{,}09.10^{-5}$	0,9090	0,0909	2,122
12,0	$-1{,}0.10^{-2}$	$5{,}0.10^{-6}$	0,500	0,500	2,889
12,06	$-1{,}1481.10^{-2}$	$4{,}035.10^{-6}$	0,46552	0,534482	2,993
12,10	$-1{,}2589.10^{-2}$	$3{,}516.10^{-6}$	0,442687	0,55731	3,0696

Phương trình (6.63) sẽ có dạng đơn giản hơn tùy theo điểm chuẩn độ mà ta xét. Ví dụ trước điểm tương đương thứ nhất $\alpha_{H_2A^-} \gg \alpha_{HA^{2-}} \gg \alpha_{A^{3-}}$; sau điểm tương đương thứ nhất và trước điểm tương đương thứ hai có thể bỏ qua $\alpha_{A^{3-}}$ v.v... Cũng vậy tùy theo pH mà có thể đơn giản cần thiết các số hạng trong các phương trình tính α (theo (6.55) - (6.61)).

Trong bảng 6.6 có ghi một số giá trị *P* khi biết pH đối với phép chuẩn độ axit H_3A bằng XOH

Trên hình 6.8 có vẽ dạng đường chuẩn độ P–pH đối với phép chuẩn độ axit H_3A 0,100*M* bằng XOH 0,100*M*. pH tại các điểm tương đương được tính theo (6.52) ; (6.53), (6.54).



Hình 6.8. Đường chuẩn độ axit H_3A 0,100*M* bằng XOH 0,100*M*
$pK_{a1} = 2{,}00$; $pK_{a2} = 7{,}00$; $pK_{a3} = 12{,}00$

3. *Sai số chuẩn độ*

Tại khu vực điểm tương đương thứ nhất :

$$q = \frac{(C'_{XOH})_d}{(C_{XOH})_{td1}} = \frac{(C'_{XOH})_d}{(C_{H_3A})_{td1}} \qquad (6.64)$$

$(C'_{XOH})_d$: lượng kiềm dư so với lượng cần để đạt điểm tương đương thứ nhất

Ở gần điểm tương đương có thể coi :

$$(C_{H_3A})_{td1} \approx \frac{CC_o}{C + C_o} \qquad (6.65)$$

Phương trình tính sai số chuẩn độ cũng được thiết lập tương tự như các trường hợp trên.

Chú ý rằng, lượng kiềm dư XOH sẽ tương tác với H_2A^- để tạo thành một lượng tương đương HA^{2-} và thành phần giới hạn của hệ : H_2A^-, H_2O, $HA^{2-}(C')$

Phương trình ĐKP :

$$[H^+] = [OH^-] + [HA^{2-}] - C'_{XOH} + 2[A^{3-}] - [H_3A]$$

Suy ra

$$C'_{XOH} = -([H^+] - [OH^-]) + C_{H_3A}(\alpha_{HA^{2-}} + 2\alpha_{A^{3-}} - \alpha_{H_3A}) \quad (6.66)$$

Bởi vì $\alpha_{A^{3-}} \ll \alpha_{HA^{2-}}$ và α_{H_3A} nên sau khi tổ hợp (6.66), (6.64), (6.65) phương trình sai số có dạng :

$$q_I = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_o}{CC_o} + \alpha_{HA^{2-}} - \alpha_{H_3A} \quad (6.67)$$

Các giá trị $\alpha_{HA^{2-}}$, $\alpha_{A^{3-}}$ và α_{H_3A} được tính theo (6.57), (6.58) và (6.55).

Trong trường hợp $K_w \ll K_{a2} \ll h \ll K_{a1}$; $h \gg \frac{K_w}{h}$

thì phương trình (6.67) có dạng :

$$q_I = -h\frac{C + C_o}{CC_o} + \frac{K_{a1}K_{a2} - h^2}{K_{a1}h} \quad (6.68)$$

Tại khu vực điểm tương đương thứ hai

$$q = \frac{(C'_{XOH})_d}{(C_{XOH})_{td2}} \quad (6.69)$$

$(C_{XOH})_{td2}$ là lượng kiềm cần cho để đạt đúng điểm tương đương thứ hai.

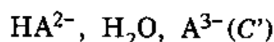
Tại điểm tương đương

$$x_{max} = (C_{H_3A})_{td2} = \frac{(C_{XOH})_{td2}}{2} \text{ và } (C_{XOH})_{td2} = 2(C_{H_3A})_{td2}$$

Biểu thức (6.69) tương đương với :

$$q = \frac{(C'_{XOH})_d}{2(C_{H_3A})_{td2}} \qquad (6.70)$$

Khi cho dư XOH (C') thì một phần HA^{2-} sẽ tương tác với XOH dư để tạo ra A^{3-}. Thành phần giới hạn :



HA^{2-}, H_2O, $A^{3-}(C')$

Phương trình ĐKP :

$$[H^+] = [OH^-] + [A^{3-}] - C'_{XOH} - [H_2A^-] - 2[H_3A]$$

$$C'_{XOH} = -([H^+] - [OH^-]) + C_{H_3A}(\alpha_{A^{3-}} - \alpha_{H_2A} - 2\alpha_{H_3A})$$

Tổ hợp với (6.69), (6.70) ta có :

$$q = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)/2C_{H_3A} + \frac{1}{2}(\alpha_{A^{3-}} - \alpha_{H_2A^-} - 2\alpha_{H_3A})$$

Ở gần điểm tương đương

$$(C_{H_3A})_{td2} \approx \frac{CC_o}{C + 2C_o}$$

và phương trình sai số chuẩn độ có dạng :

$$q_{II} = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{(C + 2C_o)}{2CC_o} + \frac{1}{2}(\alpha_{A^{3-}} - \alpha_{H_2A^-}) \qquad (6.71)$$

(coi $\alpha_{H_3A} \ll \alpha_{H_2A^-}$ và $\alpha_{A^{3-}}$)

Trong trường hợp : $K_{a3} \ll h \ll K_{a2} \ll K_{a1}$ và $h \ll \frac{K_w}{h}$ thì phương trình (6.71) có dạng đơn giản :

$$q_{II} = \frac{K_w}{h}\frac{(C + 2C_o)}{2CC_o} + \frac{1}{2}\frac{K_{a2}K_{a3} - h^2}{K_{a2}h} \qquad (6.71a)$$

Thông thường không thể chuẩn độ đến điểm tương đương thứ ba vì K_{a3} rất bé. Trong trường hợp có thể chuẩn độ thì phương trình sai số có dạng :

$$q_{III} = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{(C + 3C_o)}{3CC_o} - \frac{1}{3}\alpha_{HA^{2-}}$$

và bởi vì $h \ll \frac{K_w}{h}$ (môi trường bazơ) nên

$$q_{III} = \frac{K_w}{h}\frac{C+3C_o}{3CC_o} - \frac{h}{3(h+K_{a3})} \qquad (6.72)$$

Ví dụ 6.11. Đánh giá pH tại các điểm tương đương và sai số khi chuẩn độ H_3PO_4 0,100*M* bằng NaOH 0,100*M* đến

a) đổi màu metyl da cam từ đỏ hồng sang vàng ($pT_1 = 4{,}4$)

b) đổi màu phenolphtalein sang hồng ($pT_2 = 9{,}00$)

$pK_{a1} = 2{,}15$; $pK_{a2} = 7{,}21$; $pK_{a3} = 12{,}32$.

a) *Tại điểm tương đương thứ nhất* (đổi màu metyl da cam)

$$[H^+]_{td1} = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}C_1^o}{1 + K_{a1}^{-1}C_1^o}}$$

$$C = C_o = 0{,}100 \ ; \qquad C_1^o = \frac{0{,}100}{2} = 0{,}0500$$

$$[H^+]_{td1} = \sqrt{\frac{5.10^{-9,21}}{8{,}063}} = 10^{-4,71} \quad pH_{td1} = 4{,}71 \approx pT_I$$

$K_w \ll K_{a2} \ll h_I \ll K_{a1}$; $h \gg \frac{K_w}{h}$.

Áp dụng (6.68) :

$$q_I = -10^{-4,4}.20 + \frac{10^{-9,36} - 10^{-8,8}}{10^{-6,55}} = -0{,}5\%$$

Sai số âm vì $pT_1 < pH_{td1}$

b) *Tại điểm tương đương thứ hai* (đổi màu phenolphtalein)

$$[H^+]_{td2} = \sqrt{\frac{K_w + K_{a3}C_2^o}{1 + K_{a2}^{-1}C_2^o}}$$

$$C_2^o = \frac{CC_o}{C + 2C_o} = \frac{0{,}100}{3}$$

$$[H^+]_{td2} = \sqrt{\frac{2{,}6.10^{-14}.3}{10^{6,21}}} = 10^{-9,66}$$

$$pH_{td2} = 9{,}66 \approx pT_{II}$$

$$K_{a3} \ll h_{II} \ll K_{a2} \ll K_{a1} \text{ và } h \ll \frac{K_w}{h}$$

Áp dụng (6.71a) :

$$q_{II} = 1.10^{-5}.15 + \frac{1}{2}\frac{10^{-19,53} - 10^{-18}}{10^{-16,21}} = -0{,}8\%$$

Sai số âm vì $pT_{II} < pH_{td2}$

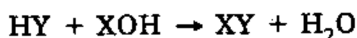
II – Hỗn hợp axit mạnh và đa axit

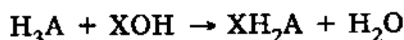
1. Thường phải chuẩn độ axit mạnh và nấc thứ nhất của đa axit và sau đó chuẩn độ tiếp nấc thứ hai của đa axit.

Chẳng hạn, sơ đồ chuẩn độ hỗn hợp HY $C_{o1}M$ và H_3A $C_{o2}M$ bằng bazơ mạnh XOH CM được biểu diễn trên hình 6.9.

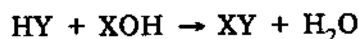
Phương trình phản ứng chuẩn độ

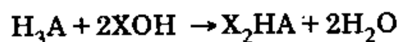
đến điểm tương đương I

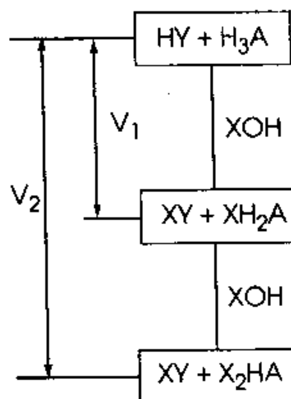

$$HY + XOH \rightarrow XY + H_2O$$


$$H_3A + XOH \rightarrow XH_2A + H_2O$$

đến điểm tương đương II :


$$HY + XOH \rightarrow XY + H_2O$$


$$H_3A + 2XOH \rightarrow X_2HA + 2H_2O$$



Hình 6.9. Sơ đồ chuẩn độ hỗn hợp HY + H_3A bằng XOH

pH_I chính là pH của dung dịch H_2A^- + H_2O (theo (6.52)) và

pH_{II} chính là pH của dung dịch HA^{2-} + H_2O (theo (6.53))

Từ sơ đồ (6.9) ta thấy thể tích XOH để trung hòa một nấc của H_3A là $V_a = V_2 - V_1$, và thể tích XOH để trung hòa HY là

$$V = V_1 - V_a = V_1 - (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$$

2. *Sai số chuẩn độ*

Chuẩn độ đến điểm tương đương thứ nhất (thể tích XOH tại điểm dừng V_I)

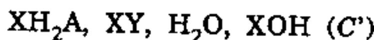
$$q_I = \frac{(C'_{XOH})_d}{(C_{XOH})_{td1}} = \frac{(C'_{XOH})_d}{(C_{HY} + C_{H_3A})_{td1}} \qquad (6.73)$$

$(C_{XOH})_{td1} = (C_{HY} + C_{H_3A})_{td1}$. Nếu coi $V_I \approx V_{td1}$ (điểm dừng gần điểm tương đương)

thì $\dfrac{CV_I}{V_I + V_o} = \dfrac{(C_{o1} + C_{o2})V_o}{V_I + V_o}$ và sau khi tổ hợp ta có :

$$(C_{HY} + C_{H_3A})_{td1} = \frac{C(C_{o1} + C_{o2})}{C + C_{o1} + C_{o2}} \qquad (6.74)$$

Thành phần tại điểm dừng chuẩn độ :



XH_2A, XY, H_2O, XOH (C')

Từ phương trình ĐKP đối với hệ H_2A^-, H_2O, XOH(C') ta cũng rút ra phương trình (6.66), và sau khi tổ hợp với (6.73), (6.74) ta có phương trình sai số chuẩn độ :

$$q_I = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_{o1} + C_{o2}}{C(C_{o1} + C_{o2})} + \frac{C_{o2}}{C_{o1} + C_{o2}}(\alpha_{HA^{2-}} - \alpha_{H_3A}) \quad (6.75)$$

Trong trường hợp $K_w \ll K_{a2} < h \ll K_{a1}$ và $\dfrac{K_w}{h} \ll h$ ta có phương trình có dạng tương tự (6.68) :

$$q_I = -h\frac{C + C_{o1} + C_{o2}}{C(C_{o1} + C_{o2})} + \frac{C_{o2}}{C_{o1} + C_{o2}}\,\frac{K_{a1}K_{a2} - h^2}{K_{a1}h} \qquad (6.76)$$

Sai số chuẩn độ đến điểm tương đương thứ hai (thể tích XOH tại điểm dừng chuẩn độ V_{II}) :

$$q_{II} = \frac{(C'_{XOH})_d}{(C_{XOH})_{td2}} = \frac{(C'_{XOH})_d}{C_{HY} + 2C_{H_3A}} \qquad (6.77)$$

Tại điểm tương đương thứ hai

$$(C_{XOH})_{td2} = (C_{HY} + 2C_{H_3A})_{td2}$$

Nếu điểm dừng chuẩn độ gần với điểm tương đương ($V_{II} \approx V_{td2}$) thì $CV_{II} \approx (C_{o1} + 2C_{o2})V_o$ và có thể suy ra dễ dàng

$$C_{HY} + 2C_{H_3A} = \frac{C(C_{o1} + 2C_{o2})}{C + C_{o1} + 2C_{o2}} \tag{6.78}$$

C_{XOH} được rút ra từ phương trình ĐKP áp dụng cho hệ Y^-, HA^{2-}, XOH(C')

$$(C'_{XOH})_d = -([H^+] - [OH^-]) + C_{H_3A}(\alpha_{A^{3-}} - \alpha_{H_2A^-} - 2\alpha_{H_3A}) \tag{6.79}$$

Tổ hợp (6.79), (6.78) với (6.77) và chú ý rằng $\alpha_{H_3A} \ll \alpha_{H_2A^-}$ và $\alpha_{A^{3-}}$ ta rút ra phương trình sai số :

$$q_{II} = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_{o1} + 2C_{o2}}{C(C_{o1} + 2C_{o2})} + \frac{C_{o2}}{C_{o1} + 2C_{o2}}(\alpha_{A^{3-}} - \alpha_{H_2A^-}) \tag{6.80}$$

và khi $K_{a3} \ll h \ll K_{a2} \ll K_{a1}$; $h \ll \dfrac{K_w}{h}$ thì ta có phương trình đơn giản có dạng tương tự phương trình (6.71a).

$$q_{II} = \frac{K_w}{h}\frac{(C + C_{o1} + 2C_{o2})}{C(C_{o1} + 2C_{o2})} + \frac{C_{o2}}{C_{o1} + 2C_{o2}}\frac{K_{a2}K_{a3} - h^2}{K_{a2}h} \tag{6.81}$$

Chú ý rằng các phương trình (6.67), (6.75) đều có 3 số hạng cơ bản : số hạng thứ nhất phản ánh sự dư H^+ hoặc OH^- so với H_2O, số hạng thứ hai phản ánh phần HA^{2-} có mặt do chuẩn độ quá và số hạng thứ ba phản ánh phần H_3A còn chưa bị chuẩn độ so với thành phần "lí tưởng" tại điểm tương đương (H_2A^- + H_2O). Tương tự, các phương trình (6.71) và (6.80) cũng có 3 số hạng tương tự, trong đó số hạng thứ hai phản ánh phần A^{3-} có mặt do chuẩn độ quá, còn số hạng thứ ba phản ánh phần H_2A^- còn dư chưa bị chuẩn độ so với thành phần "lí tưởng" tại điểm tương đương (HA^{2-} + H_2O).

Để đánh giá sai số chuẩn độ của từng axit riêng lẻ trong hỗn hợp mới đầu cần tính sai số chung q_I, q_{II}, rồi tính chính xác nồng độ từng axit và sau đó đánh giá sai số tương đối của nồng độ đã xác định được so với nồng độ chính xác.

Ví dụ 6.12. Đánh giá sai số chuẩn độ hỗn hợp HCl và H_3PO_4. Biết rằng khi chuẩn độ 100,00 *ml* hỗn hợp đến pT = 4,40 thì hết 45,00 *ml* NaOH 0,1000 *M*, còn khi chuẩn độ đến pT = 9,00 thì hết 60,00 *ml* NaOH.

Nồng độ gần đúng của H_3PO_4 :

$$C_{o2} = C_{oH_3PO_4} \approx \frac{60,00 - 45,00}{100,00} . 0,1000 = 0,01500M$$

Nồng độ HCl :

$$C_{o1} = C_{oHCl} \approx \frac{45,00 - 15,00}{100,00} . 0,1000 = 0,03000M$$

Cũng như đã xét trong ví dụ 6.11, ở đây có thể áp dụng (6.76)

$$q_I = - 10^{-4,40} \frac{0,1450}{0,004500} + \frac{0,0150}{0,0450} . \frac{10^{-9,36} - 10^{-8,8}}{10^{-6,55}} =$$

$$= - 0,0021 \backsim -0,2\%$$

Sai số âm vì pT = 4,40 < pH_{td1} (4,71)

Áp dụng (6.81) :

$$q_{II} = 1,00 . 10^{-5} . \frac{0,16}{0,0060} + \frac{0,0150}{0,060} . \frac{10^{-19,53} - 10^{-18}}{10^{-16,21}} = - 0,4\%$$

Sai số âm vì pT = 9,00 < pH_{td2} (9,66)

Thể tích chính xác NaOH cần thêm để đạt đến điểm tương đương I và II là :

$$V_1 = 45,00 + 45,00 . \frac{0,2}{100} = 45,09\ ml$$

$$V_2 = 60,00 + 60,00 . \frac{0,4}{100} = 60,24\ ml$$

Nồng độ chính xác của các axit :

$$C_{H_3PO_4} = \frac{60,24 - 45,09}{100} . 0,1000 = 0,01515M$$

$$C_{HCl} = \frac{45,09 - (60,24 - 45,09)}{100} . 0,1000 = 0,02994M$$

Sai số khi xác định nồng độ H_3PO_4 :

$$q_{H_3PO_4} = \frac{0,0150 - 0,01515}{0,01515} . 100 = -1\%$$

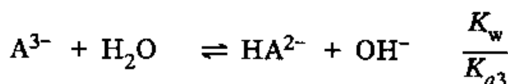
Sai số khi xác định nồng độ HCl :

$$q_{HCl} = \frac{0,0300 - 0,02994}{0,02994} . 100 = -0,2\%$$

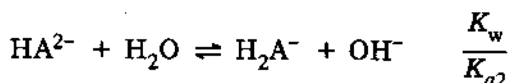
III - Đa bazơ

1. Việc chuẩn độ các đa bazơ bằng axit mạnh diễn ra ngược với quá trình chuẩn độ đa axit bằng kiềm. Khả năng chuẩn độ từng nấc phụ thuộc tỉ số giữa các hằng số phân li kế tiếp của axit liên hợp.

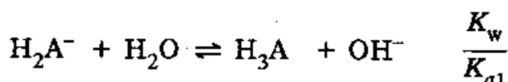
Ví dụ với bazơ A^{3-} (lấy dưới dạng muối X_3A)



$$A^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + OH^- \qquad \frac{K_w}{K_{a3}}$$



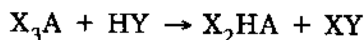
$$HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^- + OH^- \qquad \frac{K_w}{K_{a2}}$$



$$H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons H_3A + OH^- \qquad \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Khi $\frac{K_w}{K_{a3}} : \frac{K_w}{K_{a2}} : \frac{K_w}{K_{a1}} > 10^4$ $\left(\text{nghĩa là } \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \text{ và } \frac{K_{a2}}{K_{a3}} > 10^4\right)$ thì có thể chuẩn độ riêng từng nấc của đa bazơ với sai số không quá 1%.

Phương trình phản ứng khi chuẩn độ X_3A bằng axit mạnh HY đến điểm tương đương thứ nhất :

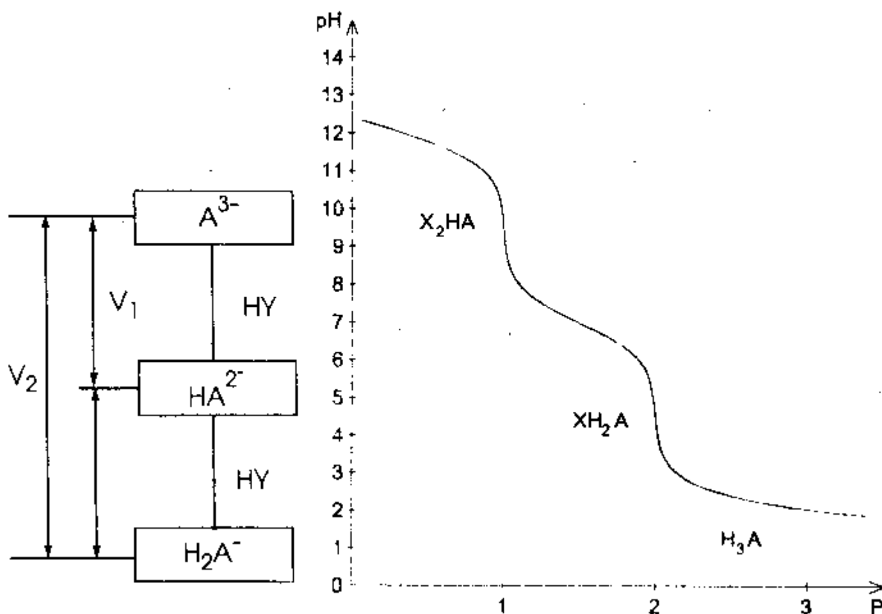


$$X_3A + HY \rightarrow X_2HA + XY$$

Thành phần dung dịch tại điểm tương đương thứ nhất cũng giống như thành phần tại điểm tương đương thứ hai khi chuẩn độ axit H_3A bằng XOH (chủ yếu là X_2HA), vì vậy

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w + K_{a3} C_1^o}{1 + K_{a2}^{-1} C_1^o}} \qquad (6.85)$$

với $$C_1^o = \frac{CC_o}{C + C_o}$$



Hình 6.10. Sơ đồ chuẩn độ đa bazơ A^{3-} bằng HY

Hình 6.11. Dạng đường chuẩn độ X_3A bằng HY ($C = C_o = 0{,}100$ M) (H_3A $pK_{a1} = 2{,}0$; $pK_{a2} = 7{,}0$; $pK_{a3} = 12{,}0$)

Thành phần dung dịch tại điểm tương đương thứ hai ($X_3A + 2HY \rightarrow 2XY + XH_2A$) giống thành phần tại điểm tương

đương thứ nhất khi chuẩn độ H_3A bằng XOH (chủ yếu là XH_2A), vì vậy

$$h_{II} = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}\ C_2^o}{1 + K_{a1}^{-1}\ C_2^o}} \qquad (6.86)$$

với $\qquad C_2^o = \dfrac{CC_o}{C + 2C_o}$

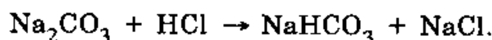
Nếu có khả năng chuẩn độ tiếp đến nấc thứ ba thì thành phần dung dịch là H_3A. pH của dung dịch được tính theo cân bằng phân li của axit này.

Sơ đồ chuẩn độ đa bazơ A^{3-} bằng HY có biểu diễn trên hình 6.10 và đường chuẩn độ trên hình 6.11.

2. Trong thực tế ta thường gặp trường hợp chuẩn độ Na_2CO_3 là một đa bazơ hai nấc (CO_3^{2-}) và là muối của axit cacbonic H_2CO_3 với $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$

$\dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} \approx 10^4$ nên độ chính xác của phép chuẩn độ riêng nấc 1 khó có thể vượt quá 1%.

Tại điểm tương đương thứ nhất : phương trình phản ứng chuẩn độ



$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl.$$

Thành phần dung dịch : $NaHCO_3$, H_2O

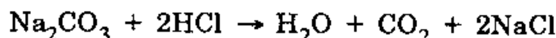
Nồng độ ion hiđro được tính gần đúng $h_I = \sqrt{\dfrac{K_w + K_{a2}C_1^o}{1 + K_{a1}^{-1}\ C_1^o}}$

Khi C_1^o không quá bé ($C_1^o \gg K_{a1}$, $K_{a2}\ C_1^o \gg K_w$) thì

$$h_I = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = 10^{-8,34}$$

và $pH_I = 8,34$, do đó có thể dùng phenolphtalein làm chỉ thị.

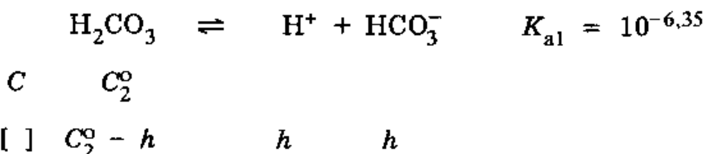
Tại điểm tương đương thứ hai : phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2O + CO_2 + 2NaCl$$

Thành phần dung dịch : H_2O, CO_2, NaCl.

pH của dung dịch được tính dựa vào nấc phân li thứ nhất của axit cacbonic



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = 10^{-6,35}$$

$$\begin{array}{llll} C & C_2^o & & \\ [\ ] & C_2^o - h & h & h \end{array}$$

với $C_2^o \gg L_{CO_2}$ (độ tan $L_{CO_2} = 3{,}0.10^{-2}M$ ở 25^oC) thì

$$\frac{h^2}{3\,.\,10^{-2} - h} = 10^{-6,35}$$

$pH_{II} = 3{,}94$, giá trị này gần với chỉ số chuẩn độ của metyl da cam.

Phương trình đường chuẩn độ cũng được thiết lập theo cách tương tự như trường hợp chuẩn độ các đa axit.

Ta xét trường hợp chuẩn độ $V_o ml$ Na_2CO_3 C_o M bằng HCl C M. Phương trình trung hòa điện :

$$[H^+] - [OH^-] + [Na^+] - [Cl^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] = 0$$

$$[H^+] - [OH^-] + \frac{2C_oV_o}{V+V_o} - \frac{CV}{V+V_o} - \frac{C_oV_o}{V+V_o}(\alpha_{HCO_3^-} + 2\alpha_{CO_3^{2-}}) = 0 \qquad (6.87).$$

Tổ hợp (6.87) ta có phương trình đường chuẩn độ ở dạng tổng quát

$$P = \frac{CV}{C_oV_o} = \frac{C\left[C_o(2 - \alpha_{HCO_3^-} - 2\alpha_{CO_3^{2-}}) + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]}{C_o\left[C - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\right]} \qquad (6.88)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất $CV = C_oV_o$ do đó

$$P_{td1} = \frac{CV_{td1}}{C_oV_o} = 1 \qquad (6.89)$$

Tại điểm tương đương thứ hai :

$$\frac{CV_{td2}}{2} = C_oV_o \text{ ,} \quad \text{do đó}$$

$$P_{td2} = \frac{CV_{td2}}{C_oV_o} = 2 \qquad (6.90)$$

Sai số chuẩn độ :

Tại điểm tương đương thứ nhất (tạo thành $NaHCO_3$)

$$q_I = \frac{(C'_{HCl})_d}{(C_{HCl})_{td1}} = \frac{(C'_{HCl})_d}{(C_{Na_2CO_3})_{td1}} \qquad (6.91)$$

$(C_{Na_2CO_3})_{td1} \approx \dfrac{C_oV_o}{V_I + V_o}$ (coi điểm dừng gần điểm tương đương, $V_I \approx V_{td1}$) và

$$(C_{Na_2CO_3})_{td1} \approx \frac{CC_o}{C + C_o} \qquad (6.92)$$

Thành phần tại điểm dừng chuẩn độ : HCO_3^-, HCl (C'), H_2O

Từ phương trình ĐKP

$$[H^+] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] - [H_2CO_3] + C'_{HCl}$$

$$C'_{HCl} = [H^+] - [OH^-] + (\alpha_{H_2CO_3} - \alpha_{CO_3^{2-}})\, C_{Na_2CO_3} \qquad (6.93)$$

Phương trình sai số chuẩn độ nhận được sau khi tổ hợp (6.92) ; (6.93) với (6.91)

$$q_I = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_o}{CC_o} + \alpha_{H_2CO_3} - \alpha_{CO_3^{2-}} \qquad (6.94)$$

hoặc

$$q_I = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_o}{CC_o} + \frac{h^2 - K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \qquad (6.94a)$$

Tại điểm tương đương thứ hai (tạo thành H_2CO_3)

$$q_{II} = \frac{(C'_{HCl})_d}{(C_{HCl})_{td2}} = \frac{(C'_{HCl})_d}{(2C_{Na_2CO_3})_{td2}}$$

Ở đây, $(C_{Na_2CO_3})_{td2} \approx \frac{CC_o}{C + 2C_o}$

Từ thành phần tại điểm dừng chuẩn độ : H_2CO_3, H_2O, C'_{HCl}

ta có phương trình ĐKP

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + C'_{HCl}$$

ta có $\quad C'_{HCl} = [H^+] - [OH^-] - (\alpha_{HCO_3^-} + 2\alpha_{CO_3^{2-}})\, C_{Na_2CO_3}$

và $$q_{II} = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + 2C_o}{2CC_o} - \frac{1}{2}\,(\alpha_{HCO_3^-} + 2\alpha_{CO_3^{2-}}) \qquad (6.95)$$

hoặc $$q_{II} = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + 2C_o}{2CC_o} - \frac{1}{2}\,\frac{K_{a1}h + 2K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$$

Vì $h \gg K_{a1} \gg K_{a2} > K_w$ nên :

$$q_{II} = h\,\frac{C + 2C_o}{2CC_o} - \frac{1}{2}\,\frac{K_{a1}}{h} \qquad (6.95a)$$

Trong trường hợp khi $C_{Na_2CO_3} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} \gg L_{CO_2}$ $(3.10^{-2}M)$ thì

ta có :

$$q_{II} = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + 2C_o}{2CC_o} - \frac{L_{CO_2}(C + 2C_o)}{2CC_o}\cdot\frac{K_{a1}}{h} \qquad (6.95b)$$

Ví dụ 6.13. Đánh giá sai số chuẩn độ Na_2CO_3 0,100*M* bằng HCl 0,100 *M*

a) đến pT = 8,00

b) đến pT = 3,60

(H_2CO_3 pK_{a1} = 6,35 ; pK_{a2} = 10,33)

a) Áp dụng (6.94a)

$$q_I = -1{,}0.10^{-6}\frac{0{,}200}{0{,}0100} + \frac{1.10^{-16} - 1.10^{-16{,}68}}{1.10^{-16} + 10^{-14{,}35} + 10^{-16{,}68}} = 1{,}7\%$$

Sai số dương vì $pT_I < pH_{td1}$ (8,34), mặc dầu sai khác chỉ 0,34 đơn vị pH.

b) Áp dụng (6.95b) ($h \gg K_{a1} \gg K_{a2}$; $C_{Na_2CO_3} = \frac{0{,}1}{3} > L_{CO_2}$)

$$q_{II} = 10^{-3{,}6}\frac{0{,}1 + 0{,}2}{0{,}02} - \frac{3\,.\,10^{-2}\,.\,0{,}3}{0{,}02}\cdot\frac{10^{-6{,}35}}{10^{-3{,}6}} =$$

$$= 0{,}00297 \approx 0{,}3\%.$$

Sai số dương vì $pT_{II} < pH_{td2}$ (∽ 4)

Rõ ràng việc dùng metyl da cam làm chỉ thị cho sai số bé hơn.

Trong thực tế ta thường gặp trường hợp khi phải chuẩn độ hỗn hợp dung dịch NaOH có lẫn Na_2CO_3.

Ở đây thường gặp hai trường hợp : chuẩn độ hỗn hợp NaOH + Na_2CO_3 bằng HCl và chuẩn độ HCl bằng NaOH có lẫn Na_2CO_3.

3. Chuẩn độ hỗn hợp NaOH + Na_2CO_3 bằng axit mạnh

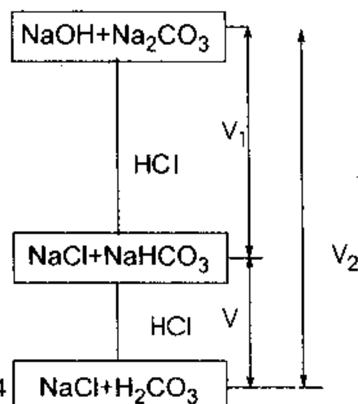
Ví dụ, chuẩn độ hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 bằng axit mạnh $C_{NaOH} = C_{o1}M$; $C_{Na_2CO_3} = C_{o2}M$; $C_{HCl} = CM$.

Mới đầu chuẩn độ hết NaOH và sau đó hết nấc 1 của Na_2CO_3. Tiếp theo chuẩn độ tiếp cho hết nấc thứ hai của Na_2CO_3. Sơ đồ chuẩn độ có cho trên hình 6.12.

Từ kết quả chuẩn độ (dùng phenolphtalein để xác định điểm tương đương 1 và dùng metyl da cam xác định điểm tương đương 2) có thể đánh giá kết quả phân tích :

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{C(V_2 - V_1)}{V_o}$$

$$C_{NaOH} = \frac{C[2V_1 - V_2]}{V_o}$$



Hình 6.12. Sơ đồ chuẩn độ hỗn hợp $NaOH + Na_2CO_3$ bằng HCl $C_{o1} = C_{o2} = C = 0{,}100M$

Phương trình tính sai số cũng tương tự như trường hợp chuẩn độ Na_2CO_3 bằng HCl, chỉ có khác thừa số nồng độ ở các số hạng. Tại khu vực gần điểm tương đương thứ nhất :

$$q_I = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_{o1} + C_{o2}}{C(C_{o1} + C_{o2})} + \frac{C_{o2}}{C_{o1} + C_{o2}}(\alpha_{H_2CO_3} - \alpha_{CO_3^{2-}}) \quad (6.96)$$

hoặc

$$q_I = -\frac{K_w}{h}\frac{C + C_{o1} + C_{o2}}{C(C_{o1} + C_{o2})} + \frac{C_{o2}}{C_{o1} + C_{o2}}\frac{h^2 - K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \quad (6.96a)$$

Tại khu vực gần điểm tương đương thứ hai :

$$q_{II} = \left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C + C_{o1} + 2C_{o2}}{C(C_{o1} + 2C_{o2})} - \frac{C_{o2}}{C_{o1} + 2C_{o2}}(2\alpha_{CO_3^{2-}} + \alpha_{HCO_3^-}) \quad (6.97)$$

hoặc $$q_{II} = h\frac{C + C_{o1} + 2C_{o2}}{C(C_{o1} + 2C_{o2})} - \frac{C_{o2}}{C_{o1} + 2C_{o2}} \cdot \frac{K_{a1}}{h} \quad (6.97a)$$

và khi $C_{Na_2CO_3} > L_{CO_2}$ $(3 \cdot 10^{-2})$

$$q_{II} = h\,\frac{C + C_{o1} + 2C_{o2}}{C(C_{o1} + 2C_{o2})} - L_{CO_2}\,\frac{C + C_{o1} + 2C_{o2}}{C(C_{o1} + 2C_{o2})}\,\frac{K_{a1}}{h} \qquad (6.97b)$$

Ví dụ 6.14. Chuẩn độ 25,00 *ml* hỗn hợp NaOH + Na_2CO_3 bằng HCl 0,1000*M* đến mất màu phenolphtalein (pT = 8,00) thì phải dùng 20,06 *ml* HCl. Nếu dùng metyl da cam (pT = 4,0) làm chỉ thị thì phải dùng 25,08 *ml* HCl.

Tính chính xác nồng độ của mỗi chất trong hỗn hợp và sai số mắc phải khi đánh giá gần đúng.

Nồng độ gần đúng của mỗi chất trong hỗn hợp

$$C_{Na_2CO_3} = C'_{o2TN} = \frac{(25,08 - 20,06)0,100}{25,00} = 0,02008M$$

$$C_{NaOH} = C'_{o1TN} = \frac{(20,06 - 5,02)0,1}{25,00} = 0,06016M$$

Sai số chuẩn độ

Theo (6.96a) :

$$q_I = -\,1,0.10^{-6}\,\frac{0,18024}{0,008024} + \frac{0,02008}{0,08024}\,\frac{10^{-16} - 10^{-16,68}}{10^{-16} + 10^{-14,35} + 10^{-16,68}} =$$

$$= 0,43\%$$

Theo (6.97a)

$$q_{II} = 1\,.\,10^{-4}\,.\,\frac{0,20032}{0,010032} - \frac{0,02008}{0,10032}\,.\,\frac{10^{-6,35}}{1\,.\,10^{-4}} = 0,11\%$$

Thể tích chính xác của HCl cần để chuẩn độ đến các điểm tương đương I và II :

$$V_I = 20,06 - \frac{20,06\,.\,0,43}{100} = 19,974ml$$

$$V_{II} = 25,08 - \frac{25,08\,.\,0,11}{100} = 25,052ml$$

Nồng độ chính xác của mỗi chất :

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{25,052 - 19,974}{25,00} 0,1000 = 0,02031M$$

$$C_{NaOH} = \frac{19,974 - (25,052 - 19,974)}{25,00} .0,1000 = 0,05958M$$

Sai số đối với mỗi chất :

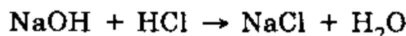
$$q_{NaOH} = \frac{0,06016 - 0,05958}{0,05958} 100 = +0,94\%$$

$$q_{Na_2CO_3} = \frac{0,02008 - 0,02031}{0,02031} 100 = -1,1\%$$

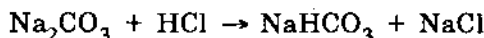
4. Chuẩn độ axit mạnh bằng dung dịch chuẩn NaOH có lẫn Na_2CO_3

Trường hợp thường gặp trong thực tế khi một phần dung dịch chuẩn NaOH bị hấp thụ CO_2 và do đó có chứa một lượng Na_2CO_3. Chẳng hạn, khi chuẩn độ V_o *ml* HCl nồng độ C_o bằng dung dịch NaOH $C_1 M$ có lẫn Na_2CO_3 $C_2 M$.

Khi dùng phenolphtalein làm chỉ thị (pT = 9) phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$



$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

$$pH_{tđ1} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 8,34 \approx pT_I\ (= 9,0).$$

Sai số :

$$q_I = -\frac{(C'_{HCl})_d}{(C_{HCl})_{tđ1}} \qquad (6.98)$$

Tại điểm tương đương : $C_oV_o = (C_1 + C_2)V_{tđ1} \approx (C_1 + C_2)V_I$

Suy ra : $\dfrac{V_o}{V_I} = \dfrac{C_1 + C_2}{C_o}$

$$(C_{HCl})_{tđ1} \approx \frac{C_oV_o}{V_I + V_o} = \frac{C_o(C_1 + C_2)}{C_o + C_1 + C_2} \qquad (6.99)$$

Thành phần tại điểm dừng chuẩn độ : $NaHCO_3$, H_2O, HCl (C') (coi toàn bộ CO_2 sinh ra được giữ lại hết trong dung dịch)

$$C'_{HCl} = [H^+] - [OH^-] + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] \quad (6.100)$$

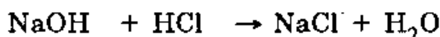
Tổ hợp (6.100) với (6.99) và (6.98) ta có

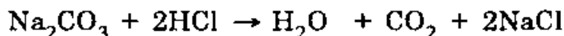
$$q_I = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C_o + C_1 + C_2}{C_o(C_1 + C_2)} + \frac{C_2}{C_1 + C_2}(\alpha_{CO_3^{2-}} - \alpha_{H_2CO_3}) \quad (6.101)$$

$h \ll \dfrac{K_w}{h}$ nên :

$$q_I = \frac{K_w}{h}\frac{C_o + C_1 + C_2}{C_o(C_1 + C_2)} + \frac{C_2}{C_1 + C_2}\frac{K_{a1}K_{a2} - h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \quad (6.101a)$$

Khi dùng metyl da cam làm chỉ thị (pT = 4,0) tại điểm dừng chuẩn độ :





Cũng như trên

$$q_{II} = -\frac{(C'_{HCl})_d}{(C_{HCl})_{td2}} \quad (6.102)$$

$$C_oV_o = (C_1 + 2C_2)V_{td2} \approx (C_1 + 2C_2)V_{II}$$

và
$$(C_{HCl})_{td2} = \frac{C_o(C_1 + 2C_2)}{C_o + C_1 + 2C_2} \quad (6.103)$$

$$C'_{HCl} = [H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] \text{ (coi } [CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]) \quad (6.104)$$

Tổ hợp (6.102), (6.103) và (6.104) ta có :

$$q_{II} = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C_o + C_1 + 2C_2}{C_o(C_1 + 2C_2)} + \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}\alpha_{HCO_3^-} \quad (6.105)$$

$h \gg K_{a1} \gg \dfrac{K_w}{h}$ nên

$$q_{II} = -h\frac{C_o + C_1 + 2C_2}{C_o(C_1 + 2C_2)} + \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}\frac{K_{a1}}{h} \qquad (6.105a)$$

Ví dụ 6.15. Chuẩn độ 100,00 *ml* HCl bằng NaOH 0,1000 *M* đã có 20% số mol hấp thụ CO_2, dùng phenolphtalein làm chỉ thị (pT = 9,00) hết 50,05 *ml* NaOH.

a) Tính nồng độ HCl nếu coi NaOH hoàn toàn nguyên chất (tính gần đúng và tính chính xác).

b) Tính nồng độ HCl có kể đến sự hấp thụ CO_2 của NaOH (tính gần đúng và tính chính xác)

c) Nếu dùng metyl da cam làm chỉ thị (pT = 4,40) thì thể tích NaOH tiêu thụ sẽ là bao nhiêu ?

a) Nồng độ HCl

Tính gần đúng :

$$(C_{oTN})_{HCl} = \frac{0,100\,.\,50,05}{100,00} = 0,05005M$$

Sai số :

$$q = -\left(h - \frac{K_w}{h}\right)\frac{C_o + C}{CC_o} = 1\,.\,10^{-5}\,.\,\frac{0,15005}{0,005005} = 3\,.\,10^{-4}$$

Nồng độ chính xác của HCl :

$$C_{oHCl} = 0,05005 - 3.10^{-4}.0,05005 = 0,05003 \text{ M.}$$

b) $$C_{NaOH} = C_1 = 0,1000\frac{80}{100} = 0,08000M$$

$$C_{Na_2CO_3} = C_2 = 0,1000.\frac{20}{100}.\frac{1}{2} = 0,01000M$$

$$(C_{oTN})_{HCl} = \frac{(0,08000 + 0,01000)50,05}{100,00} = 0,04505M$$

Áp dụng (6.101a)

$$\text{Sai số} \quad q = 1 . 10^{-5} . \frac{0,13505}{4,055 . 10^{-3}} + \frac{0,01}{0,09} \times$$

$$\times \frac{10^{-16,68} - 10^{-18}}{10^{-18} + 10^{-15,35} + 10^{-16,68}} = 0,5\%$$

$$C_{HCl} = 0,04505 - 0,04505 . \frac{0,5}{100} = 0,04482$$

Như vậy việc tính gần đúng khi coi NaOH hoàn toàn nguyên chất mắc sai số $\frac{0,05003 - 0,04482}{0,04482} . 100 = 11,6\%$

c) Thể tích NaOH cần để đạt đến điểm tương đương khi Na_2CO_3 phản ứng hoàn toàn với HCl

$$V = \frac{100 . 0,04482}{0,08 + 0,02} = 44,82 ml$$

Sai số chuẩn độ khi dùng metyl da cam làm chỉ thị.

Áp dụng (6.105a) ta được :

$$q = -10^{-4,4} . \frac{0,14482}{0,004482} + \frac{0,0100}{0,1000} . \frac{10^{-6,35}}{10^{-4,4}} = -0,00016 = -0,02\%$$

Thể tích NaOH tiêu thụ khi dùng metyl da cam làm chỉ thị :

$$V = 44,82 - \frac{0,02 . 44,82}{100} = 44,81 ml$$

Qua việc tính toán ở trên ta thấy khi dung dịch NaOH tiêu chuẩn bị bẩn bởi Na_2CO_3 thì việc thiết lập độ chuẩn của dung dịch HCl dùng phenolphtalein làm chỉ thị, cho kết quả mắc sai số lớn hơn nhiều khi dùng metyl da cam làm chỉ thị.

§6.6. ỨNG DỤNG CỦA PHÉP CHUẨN ĐỘ AXIT – BAZƠ

I – Pha chế các dung dịch chuẩn axit

Để tiến hành định lượng axit – bazơ phải có các dung dịch chuẩn axit và kiềm đã có nồng độ chính xác. Nồng độ của các

axit và kiềm chuẩn được thiết lập hoặc được kiểm tra dựa vào các chất chuẩn gốc. Các chất này là những axit hoặc bazơ nguyên chất (đơn chất hoặc hợp chất) bền, không bị phân hủy khi bảo quản, khó hút ẩm, dễ tinh chế và dễ kiểm tra độ tinh khiết bằng các phương pháp phân tích hóa học đơn giản. Chúng phải tham gia phản ứng chuẩn độ theo đúng quan hệ hợp thức. Nên chọn chất có đương lượng lớn để hạn chế sai số khi cân.

Dưới đây sẽ xét cách pha chế các dung dịch chuẩn axit, kiềm và cách chuẩn hóa chúng.

1. Dung dịch chuẩn axit

Thường chọn dung dịch axit clohiđric làm dung dịch chuẩn axit. Có thể pha chế dung dịch chuẩn axit này từ một lượng cân chính xác axit clohiđric *đẳng phí*. Axit này được cất từ dung dịch HCl loãng (∽ *6 M*). Sau khi khoảng 3/4 lượng axit lúc đầu đã bị cất đi thì hứng lấy phần cất tiếp theo cho đến khi trong bình cất chỉ còn độ 50 – 60*ml* axit (với tổng số thể tích axit lúc đầu là cỡ 1 lít). Ghi áp suất trong thời gian cất (đọc đến 1*mm* Hg) và từ áp suất suy ra thành phần của axit trong hỗn hợp theo bảng sau đây :

Bảng 6.5

Thành phần của axit clohiđric đẳng phí

Áp suất, *mmHg*	Nồng độ % của HCl (cân trong chân không)	Khối lượng phần cất HCl chứa 1 *mol* HCl (cân trong khí quyển)
730	20,293	179,551
740	20,269	179,766
750	20,245	179,979
760	20,221	180,193
770	20,197	180,407
780	20,173	180,621

2. Pha chế dung dịch HCl 1 M

Tính lượng cân HCl đẳng phí phải cân để pha chế được 0,500 lít HCl 1*M*. Cân chính xác đến 0,01*g* một bình hình nón 250*ml*, khô, có nút nhám. Thêm cẩn thận lượng axit cần phải lấy vào bình, tránh dây axit ra miệng bình. Cân lại bình sau khi đã nút cẩn thận. Tính chính xác khối lượng axit đã lấy. Thêm 100*ml* nước cất vào bình và chuyển toàn bộ dung dịch thu được vào bình định mức 500*ml*. Tráng bình hình nón và chuyển vào bình định mức. Thêm nước đến vạch mức sau khi giữ cho nhiệt độ được cân bằng. Trộn đều, chuyển dung dịch vào bình chứa có nút nhám và ghi nhãn.

Nếu không có axit đẳng phí thì có thể pha chế từ axit HCl đặc, tinh khiết phân tích (p.a) có tỉ khối đã biết (nồng độ các axit này cỡ 12*M*). Dùng ống đong lấy một thể tích đã tính trước để pha chế được 0,5 lít HCl 1*M* theo cách mô tả ở trên.

3. Pha chế dung dịch HCl 0,1M và 0,01M

Dùng pipet 50 *ml* chuyển axit HCl 1*M* ở trên vào bình định mức 0,5 lít và pha loãng với nước đến vạch mức. Lắc đều và chuyển vào bình chứa. Ta có dung dịch HCl 0,1*M*.

Dung dịch HCl 0,01*M* được pha chế bằng cách pha loãng HCl 0,1*M* như trên.

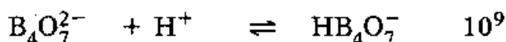
4. Chuẩn hóa nồng độ dung dịch HCl

Để chuẩn hóa thường dùng các chất gốc bazơ : borax, natri cacbonat, natri oxalat, thủy ngân (II) oxit

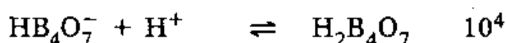
Borax, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ là chất gốc khá thông dụng vì dễ tinh chế, có khối lượng đương lượng lớn (190,72).

Có thể tinh chế dễ dàng bằng cách làm kết tinh lại hai lần từ nước cất và làm khô đến khối lượng không đổi trong bình làm khô, nạp dung dịch bão hòa NaCl và đường, hoặc dung dịch bão hòa $NaBr.2H_2O$.

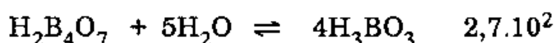
Khi chuẩn độ dung dịch borax bằng HCl thì xảy ra phản ứng



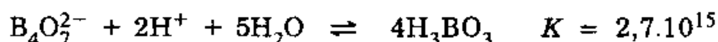
$$B_4O_7^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HB_4O_7^- \qquad 10^9$$



$$HB_4O_7^- + H^+ \rightleftharpoons H_2B_4O_7 \qquad 10^4$$



$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 \qquad 2,7.10^2$$



$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 \qquad K = 2,7.10^{15}$$

Phản ứng xảy ra coi như hoàn toàn.

Tại điểm tương đương trong dung dịch có H_3BO_3



$$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^- \qquad K_1 = 5,75.10^{-10}$$

Đối với dung dịch H_3BO_3 0,1*M* thì pH = 5,1 gần trùng với pT của metyl đỏ, vì vậy metyl đỏ là chất chỉ thị rất tốt. Có thể dùng metyl da cam làm chỉ thị nhưng khi chuẩn độ vừa đến xuất hiện màu khác với màu của dung dịch chất chỉ thị trong nước, thì sai số mắc phải là 0,07*ml* HCl 0,1*M* trên 100*ml* dung dịch.

Phương pháp chuẩn hóa. Tính lượng cân $Na_2B_4O_7.10H_2O$ phải lấy sao cho khi hòa tan vào nước và chuẩn độ bằng HCl 0,1*M* thì thể tích axit tiêu thụ không vượt quá 25*ml*. Cân chính xác (đến 0,1*mg*) lượng cân đã tính cho vào bình hình nón 250*ml*. Thêm độ 50*ml* nước cất. Lắc đến tan hết muối. Thêm 1 – 2 giọt chỉ thị metyl đỏ và chuẩn độ đến chuyển màu từ vàng sang hồng da cam.

Cũng có thể cân lượng borax đủ để pha được 0,5 lít dung dịch 0,1*M* rồi hòa tan trong một ít nước cất và sau đó chuyển vào bình định mức 500*ml*. Tráng cốc nhiều lần và chuyển vào bình rồi định mức. Mỗi lần chuẩn độ cần lấy chính xác 25*ml* dung dịch borax bằng pipet và chuẩn độ bằng HCl như trên. *Natri cacbonat* Na_2CO_3, dễ tinh chế, rẻ tiền, vì vậy được dùng khá phổ biến. Để đuổi hết $NaHCO_3$ thường còn sót lại trong hóa chất, cần phải nung Na_2CO_3 lên 260 – 265°*C*. Nhược điểm của Na_2CO_3 là dễ hút ẩm. Khi sấy ở 200°*C* trong nửa giờ có

thể đuổi hết nước hấp phụ. Nếu nung quá 300°C thì có thể xảy ra quá trình phân hủy cacbonat thành CO_2.

Như đã thấy ở mục §6.5 nếu chuẩn độ Na_2CO_3 bằng HCl đến mất màu phenolphtalein thì sai số dương mắc phải khá lớn. Khi chuẩn độ theo metyl da cam thì gặp khó khăn do ở gần điểm cuối chuẩn độ tùy theo mức độ khuấy trộn mà mất đi một lượng CO_2. Mặt khác, màu của chất chỉ thị trong dung dịch bão hòa khí CO_2, rất nhạy với nồng độ muối NaCl và nói chung, màu chỉ thị càng thiên về màu dạng axit khi nồng độ muối càng lớn. Vì vậy ta sẽ thấy sự đổi màu chỉ thị xảy ra sớm hơn so với lí thuyết. Để nâng cao độ chính xác chuẩn độ thường dùng các biện pháp sau :

a) *Chuẩn độ khi có "bình đối chứng"*. Chuẩn bị một "bình đối chứng" đựng dung dịch có thành phần y hệt như thành phần dung dịch chuẩn độ tại điểm cuối chuẩn độ (dung dịch NaCl được bão hòa khí cacbonic chứa chỉ thị metyl da cam).

Chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 bằng HCl cho đến khi màu dung dịch giống màu của "bình đối chứng".

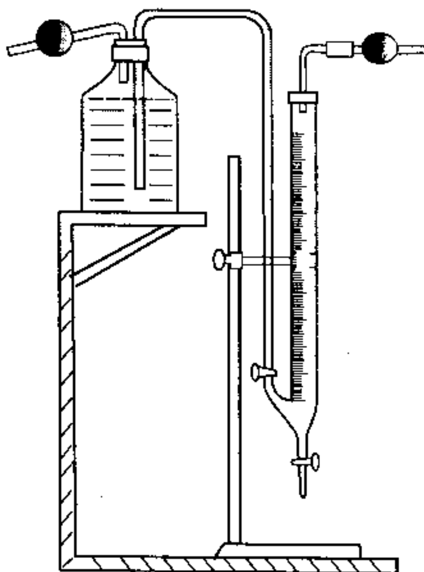
b) *Đuổi CO_2 khi chuẩn độ*. Mới đầu chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 đến đổi màu chỉ thị metyl da cam (ở đây vẫn chưa đạt tới điểm tương đương). Sau khi đun sôi dung dịch 2 phút thì đun cách thủy 15 phút vừa đun vừa lắc để đuổi hết khí CO_2. Làm lạnh dung dịch rồi tiếp tục chuẩn độ cho tới khi màu của dung dịch khác với màu của dung dịch nước của chất chỉ thị. Ngoài ra có thể dùng phương pháp chuẩn độ với hai chất chỉ thị phenolphtalein và bromcrezol lục, cho kết quả tốt.

II – Pha chế các dung dịch chuẩn kiềm

1. Dung dịch chuẩn kiềm

Mặc dầu có thể dùng các dung dịch natri, kali, bari hiđroxit làm dung dịch kiềm chuẩn, song phổ biến vẫn là dung dịch natri hiđroxit. Bởi vì NaOH tinh khiết phân tích vẫn chứa các tạp chất, trong đó đáng chú ý là nước, cacbonat. Vì vậy, người

ta không điều chế dung dịch NaOH bằng cách hòa tan một lượng cân chính xác hóa chất trong nước, mà phải pha chế được dung dịch NaOH không chứa cacbonat và sau đó thiết lập độ chuẩn dung dịch theo một chất gốc thích hợp.



Hình 6.13. Bình đựng dung dịch NaOH và buret có thiết bị bảo vệ chống CO_2.

Có nhiều cách pha chế dung dịch NaOH không chứa cacbonat. Phương pháp đơn giản là pha chế dung dịch NaOH đậm đặc. Trong các dung dịch này độ tan của Na_2CO_3 rất thấp. Ví dụ, độ tan của Na_2CO_3 trong dung dịch NaOH 52,1% ở 20° cũng bằng độ tan trong dung dịch NaOH 53,3% ở 25°C và hoàn toàn không đáng kể.

Dung dịch NaOH đậm đặc được pha chế theo tỉ lệ khối lượng NaOH : H_2O = 4 : 5 và đựng trong bình polietylen hoặc bình thủy tinh có tráng parafin. Sau khi để lắng (để yên độ 1 ngày 1 đêm), người ta lấy lượng cần thiết dung dịch trong ở trên và pha bằng nước cất đã đun sôi để nguội để pha chế thành dung dịch có nồng độ cần thiết. Trong quá trình pha chế và bảo quản phải áp dụng mọi biện pháp để phòng sự hấp thụ khí CO_2 từ khí quyển. Tốt hơn là đựng dung dịch NaOH trong bình có vòi thông với buret và nối với ống bảo vệ đựng vôi tôi xút hoặc ascarit để "chống" CO_2 (hình vẽ 6.13).

2. Pha chế dung dịch NaOH 1M

Cân nhanh khoảng 40g dung dịch NaOH đặc (1 : 1) trong bình hình nón 100*ml* và sau đó chuyển nhanh vào bình định mức 500*ml* rồi pha loãng bằng nước cất đã đuổi CO_2. Trộn đều và cho vào bình chứa có thiết bị bảo vệ chống CO_2.

Các dung dịch 0,1*M* và 0,01*M* được pha chế từ dung dịch 1*M* bằng cách pha loãng.

3. Chuẩn hóa dung dịch NaOH

Để chuẩn hóa dung dịch NaOH thường dùng các chất gốc axit : axit oxalic, axit benzoic, kali hiđrophtalat, kali hiđrotatrat v.v...

Kali hidrophtalat $C_6H_4(COOH)COOK$, dễ tinh chế, tan dễ trong nước, không hút ẩm khi bảo quản. Tinh chế bằng cách làm kết tinh lại 2 lần từ nước nguyên chất, sấy muối thu được ở 125°C.

Để chuẩn hóa NaOH cần chuẩn độ dung dịch kali hiđrophtalat bằng dung dịch NaOH đến đổi màu phenolphtalein.

Axit benzoic C_6H_5COOH ít tan trong nước, tan trong rượu. Cân số gam cần thiết axit benzoic, hòa tan trong 20*ml* rượu (đã được trung hòa trước bằng NaOH, dùng phenolphtalein làm chỉ thị) rồi chuẩn độ bằng NaOH đến đổi màu phenolphtalein.

Axit oxalic $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ được tinh chế bằng cách làm kết tinh mới đầu từ dung dịch HCl 3 – 4*M* và sau đó từ nước cất. Làm khô sản phẩm trong bình làm khô nạp $CaCl_2$ khan hoặc H_2SO_4 đặc ở 60°*C* và sau đó để cân bằng hơi nước bằng cách cho phơi trong không khí hoặc bảo quản trong bình làm khô nạp NaBr rắn trong dung dịch bão hòa (độ ẩm 60%).

Chuẩn độ dung dịch axit oxalic bằng dung dịch NaOH, dùng phenolphtalein làm chỉ thị.

Ngoài các chất trên người ta còn dùng kali hiđroiođat $KH(IO_3)_2$, kali hiđrotatrat, axit sunfamic HSO_3NH_2 v.v. làm chất chuẩn gốc.

III – Các ví dụ thực hành chuẩn độ axit – bazơ

1. Chuẩn độ axit mạnh bằng kiềm

Dùng pipet hút chính xác 25,00*ml* dung dịch HCl (0,100*M*) vào bình eclen. Cho dung dịch chuẩn NaOH 0,1000*M* vào buret.

a) Chuẩn độ axit bằng NaOH lần lượt dùng các chất chỉ thị khác nhau : metyl da cam, phenolphtalein, metyl đỏ.

Quan sát sự đổi màu trong mỗi trường hợp chuẩn độ.

So sánh các thể tích NaOH đã dùng.

b) Làm thí nghiệm theo thứ tự ngược lại : chuẩn độ 25,00 *ml* NaOH bằng HCl. Quan sát sự đổi màu của mỗi chất chỉ thị. Ghi thể tích axit chuẩn đã dùng. Nhận xét

2. Chuẩn độ đơn axit yếu bằng kiềm

Định lượng axit axetic băng bằng dung dịch NaOH.

Cân chính xác khối lượng một bình hình nón 50*ml* có nút nhám khô, sạch. Dùng pipet lấy cẩn thận 2 – 2,5*ml* dung dịch axit axetic băng cho vào bình hình nón. Đậy nắp lại. Cân chính xác lại và từ đó tính khối lượng axit axetic băng đã cân. Thêm độ 20 – 30 *ml* nước cất vào bình, lắc đều và chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 500 *ml*. Pha loãng với nước đến vạch và lắc đều.

a) Chuẩn độ 25,00 *ml* dung dịch axit thu được với dung dịch NaOH chuẩn lần lượt dùng các chất chỉ thị metyl da cam, metyl đỏ, phenolphtalein.

Nhận xét sự đổi màu của từng chất chỉ thị và ghi thể tích NaOH đã dùng đối với mỗi trường hợp. Giải thích.

b) Lặp lại phép chuẩn độ 5 lần khi dùng phenolphtalein làm chỉ thị. Tính kết quả chuẩn độ : $C_{CH_3COOH} \pm \varepsilon_{0,95}$

Tính hàm lượng % của axit axetic trong mẫu axit axetic băng.

3. Chuẩn độ đơn bazơ bằng axit mạnh

Định lượng amoniac bằng HCl

a) Chuẩn độ 25,00 *ml* dung dịch NH_3 ($C \approx 0,05\,M$) bằng dung dịch HCl 0,1000 *M*, dùng các chất chỉ thị metyl da cam, metyl đỏ, phenolphtalein. Nhận xét sự đổi màu của từng chất chỉ thị. Ghi thể tích HCl đã dùng đối với mỗi trường hợp chuẩn độ. Giải thích.

b) Lặp lại 3 lần phép chuẩn độ dùng metyl đỏ làm chỉ thị. Tính nồng độ *mol* của NH_3.

4. Chuẩn độ đa axit

4.1. Chuẩn độ axit photphoric

a) Dùng pipet lấy 25,00 *ml* dung dịch H_3PO_4 (C = 0,05 *M*) vào bình hình nón. Thêm 1 – 2 giọt metyl da cam. Chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1000*M* đến khi xuất hiện màu vàng của chất chỉ thị (pT = 4,4).

b) Thêm 2 – 3 giọt chỉ thị phenolphtalein vào dung dịch thu được ở trên và tiếp tục chuẩn độ đến xuất hiện màu đỏ của chất chỉ thị (pT = 10).

So sánh thể tích NaOH tiêu thụ trong hai lần chuẩn độ và giải thích. Tính nồng độ *mol* của H_3PO_4.

4.2. Chuẩn độ hỗn hợp axit clohidric và axit photphoric $C_{HCl} = C_{H_3PO_4}$ = 0,03*M*)

a) Dùng pipet lấy 25,00 *ml* dung dịch hỗn hợp cần chuẩn độ vào bình hình nón. Thêm 1 – 2 giọt chỉ thị metyl da cam. Chuẩn độ bằng dung dịch NaOH chuẩn 0,1000*M* đến đổi màu chỉ thị từ đỏ sang vàng (pT = 4,4). Ghi số đọc thể tích $V_1 ml$ của NaOH đã dùng.

b) Thêm 2 – 3 giọt phenolphtalein vào hỗn hợp ở trên và chuẩn độ tiếp tục bằng dung dịch NaOH đến xuất hiện màu đỏ của chất chỉ thị. Ghi số đọc thể tích $V_2 ml$ của NaOH đã dùng.

Lặp lại thí nghiệm 3 lần và lấy trung bình các kết quả thu được.

Giải thích nội dung thí nghiệm. Tính nồng độ *mol* của HCl và H_3PO_4 trong hỗn hợp. Tính sai số chuẩn độ đối với từng axit.

5. Chuẩn độ đa bazơ

5.1. Chuẩn độ Na_2CO_3 bằng HCl

a) Dùng pipet lấy 25,00 *ml* dung dịch Na_2CO_3 ($C \backsim$ 0,05*M*) cho vào bình hình nón. Thêm 1 – 2 giọt phenolphtalein. Chuẩn

độ bằng dung dịch HCl 0,1000*M* đến đổi màu chất chỉ thị giống với màu của dung dịch "bình đối chứng" (gồm 50*ml* dung dịch $NaHCO_3$ 0,03*M* và 1 – 2 giọt phenolphtalein).

b) Thêm 1 – 2 giọt metyl da cam vào hỗn hợp thu được. Tiếp tục chuẩn độ bằng HCl đến xuất hiện màu hồng của chỉ thị. Đun sôi dung dịch 1 – 2 phút. Làm nguội. Thêm cẩn thận từng giọt HCl đến xuất hiện màu hồng của chất chỉ thị.

So sánh thể tích HCl đã tiêu thụ trong hai lần chuẩn độ. Tính nồng độ *mol* của dung dịch Na_2CO_3.

5.2. Chuẩn độ hỗn hợp NaOH + Na_2CO_3 $C_{NaOH} = C_{Na_2CO_3} = 0{,}030\,M$

a) Dùng pipet lấy 25,00 *ml* dung dịch cần chuẩn độ vào bình hình nón 250 *ml*. Thêm 1 – 2 giọt phenolphtalein. Chuẩn độ bằng HCl 0,1000 *M* đến xuất hiện màu giống màu của "bình đối chứng" $NaHCO_3$ (như trong thí nghiệm trên).

b) Thêm tiếp 1 – 2 giọt chỉ thị metyl da cam và tiếp tục chuẩn độ như trong thí nghiệm định lượng Na_2CO_3 ở trên. Ghi thể tích HCl đã dùng trong 2 lần chuẩn độ. Lặp lại các thí nghiệm a) và b) 3 lần rồi tính nồng độ *mol* của NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp.

5.3. Chuẩn độ hỗn hợp Na_2CO_3 + $NaHCO_3$

Cân 1,5 – 2*g* mẫu, hòa tan và chuyển vào bình định mức 250*ml*. Pha loãng với nước đến vạch.

a) Dùng pipet lấy 25,00 *ml* dung dịch. Chuẩn độ bằng HCl 0,100*M* đến đổi màu chỉ thị metyl da cam từ vàng sang hồng. Đun sôi dung dịch 2 phút, làm nguội. Tiếp tục chuẩn độ bằng HCl đến màu hồng của chất chỉ thị. Ghi thể tích V_1*ml* của HCl đã dùng. Tính tổng nồng độ *mol* của Na_2CO_3 và $NaHCO_3$ trong dung dịch.

b) Lấy 25,00*ml* dung dịch phân tích. Thêm 1 – 2 giọt phenolphtalein. Chuẩn độ bằng dung dịch HCl đến xuất hiện màu giống với màu của "bình đối chứng" gồm một thể tích dung dịch $NaHCO_3$ giống như thể tích tại điểm cuối chuẩn độ và

nồng độ $NaHCO_3$ bằng tổng nồng độ *mol* của $NaHCO_3$ và Na_2CO_3 trong hỗn hợp đã xác định ở trên. Ghi thể tích V_2 *ml* của HCl. Lặp lại các thí nghiệm trên ít nhất 3 lần.

Căn cứ vào các giá trị trung bình thể tích HCl đã dùng, tính hàm lượng % của Na_2CO_3 và $NaHCO_3$ trong hỗn hợp phân tích.

IV – Hóa chất (dùng cho thực hành chuẩn độ axit – bazơ)

1. HCl 0,1000*M*
2. NaOH 0,1000*M*
3. NH_3 0,05*M*
4. CH_3COOH băng hoặc dung dịch 0,05*M*
5. H_3PO_4 0,05*M*
6. HCl 0,02*M* + H_3PO_4 0,03*M*
7. NaOH 0,02*M* + Na_2CO_3 0,03*M*
8. Na_2CO_3 0,03*M* + $NaHCO_3$ 0,02*M* hoặc Na_2CO_3 và $NaHCO_3$ rắn.
9. Metyl da cam : dung dịch 0,1% trong nước
10. Phenolphtalein dung dịch 1% : hòa tan 1 gam chất chỉ thị trong 60*ml* rượu và pha loãng với nước thành 100*ml*
11. Metyl đỏ : dung dịch 0,1% trong rượu 60%
12. Bình đối chứng : dung dịch $NaHCO_3$ 0,03*M*.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy cho biết có khả năng chọn những chất nào trong số các chất chỉ thị sau đây : metyl da cam, metyl đỏ, phenolphtalein cho các trường hợp chuẩn độ sau :

   a) Chuẩn độ HCl bằng NaOH ($C_{HCl} = C_{NaOH} = 0{,}100M$)

   b) Chuẩn độ HCOOH bằng NaOH ($C_{HCOOH} = C_{NaOH} = 0{,}100M$)

   c) Chuẩn độ NH_3 bằng HCl ($C_{NH_3} = C_{HCl} = 0{,}100M$)

   (Sai số cho phép ± 0,1%).

2. Xác định chỉ số chuẩn độ của metyl da cam khi chuẩn độ

a) HCl bằng NaOH

b) NaOH bằng HCl

3. Vẽ dạng đường chuẩn độ khi chuẩn độ

a) HCl 0,100*M* bằng NaOH 0,100*M*

b) HCl 0,0100*M* bằng NaOH 0,0100*M*

4. Vẽ dạng đường chuẩn độ khi chuẩn độ axit HA bằng NaOH ($C_{HA} = C_{NaOH} = 0{,}100\ M$)

a) $pK_a = 5{,}00$

b) $pK_a = 8{,}00$

5. Vẽ dạng đường chuẩn độ khi chuẩn độ NH_3 bằng HCl

a) $C_{NH_3} = C_{HCl} = 0{,}100M$

b) $C_{NH_3} = C_{HCl} = 0{,}0100M$

6. a) Chuẩn độ 25,00*ml* HCl bằng NaOH 0,0500*M*. Tính C_{HCl} nếu thể tích NaOH đã dùng là 17,50*ml*.

b) Nếu kết thúc chuẩn độ tại pT = 4,00 thì sai số chuẩn độ bằng bao nhiêu ?

c) Tính bước nhảy chuẩn độ nếu chấp nhận sai số q = ± 0,2%.

7. a) Chuẩn độ 50,00*ml* axit axetic hết 24,25 *ml* NaOH 0,02500*M*. Tính nồng độ axit axetic.

b) Tính sai số chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ tại pT = 10,0

c) Tính pH của dung dịch nếu thêm 24,50*ml* NaOH.

8. a) Chuẩn độ 25,00*ml* NH_3 0,0500*M* bằng HCl 0,100*M*. Tính số *ml* HCl phải dùng nếu kết thúc chuẩn độ tại pT = 4,00.

b) Tính pH của dung dịch sau khi thêm 12,30*ml* HCl.

9. Chuẩn độ 50,00*ml* hỗn hợp A gồm HCl 0,100*M* và HA 0,100*M* ($pK_a = 6{,}00$) bằng NaOH 0,200*M*.

a) Tính pH trước khi chuẩn độ.

b) Tính pH sau khi đã chuẩn độ được 99,9% HCl.

c) Tính pH của hỗn hợp sau khi toàn bộ hai axit đã bị trung hòa.

10. Chuẩn độ 50,00*ml* hỗn hợp hai axit HA 0,0500*M* ($pK_{a1} = 3{,}75$) và HB 0,100*M* ($pK_{a2} = 7{,}50$).

a) Tính pH tại điểm tương đương thứ nhất.

b) Tính pH tại điểm tương đương thứ hai.

c) Tính sai số chuẩn độ nếu chuẩn độ đến pT = 4,40.

d) Tính sai số chuẩn độ nếu chuẩn độ đến pT = 10,00.

11. Vẽ dạng đường chuẩn độ H_3PO_4 0,100*M* bằng NaOH 0,100*M*. Tính sai số chuẩn độ nếu

a) chuẩn độ đến pT = 5,00

b) chuẩn độ đến pT = 9,00

12. Vẽ dạng đường chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 0,0500*M* bằng dung dịch HCl 0,100*M*.

Tính sai số chuẩn độ nếu chuẩn độ đến

a) pT = 8,00

b) pT = 4,00

13. Chuẩn độ 50,00*ml* hỗn hợp H_2SO_4 và H_3PO_4 đến pT = 4,40 hết 36,50*ml* NaOH 0,0500*M*. Nếu chuẩn độ đến pT = 10,00 thì hết 45,95*ml* NaOH.

1) Tính nồng độ *mol* của mỗi axit trong hỗn hợp.

2) Tính sai số của kết quả chuẩn độ.

14. a) Chuẩn độ 25,00*ml* hỗn hợp gồm Na_2CO_3 0,0500*M* và NaOH 0,0500*M* dùng phenolphtalein làm chỉ thị. Tính số *ml* HCl 0,100*M* cần dùng để vừa chuẩn độ đến mất màu phenolphtalein (pT = 8,00).

b) Nếu chuẩn độ đến xuất hiện màu hồng da cam của metyl da cam (pT = 4,00) thì thể tích HCl đã dùng là bao nhiêu ?

15. Hãy đề nghị phương pháp có thể dùng để chuẩn độ các hỗn hợp

a) Na_2CO_3 + $NaHCO_3$

b) NaH_2PO_4 + H_3PO_4

c) Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4

16. Đun sôi 1,000*g* một mẫu muối amoni thô với lượng dư NaOH. Toàn bộ khí NH_3 bay ra được hấp thụ hết trong 50,00*ml* H_2SO_4 0,2500*M*. Chuẩn độ axit còn thừa hết 15,68*ml* NaOH 0,0500*M*.

a) Tính hàm lượng % của NH_3 có trong muối amoni.

b) Hãy đề nghị một chất chỉ thị cho phép chuẩn độ nói trên.

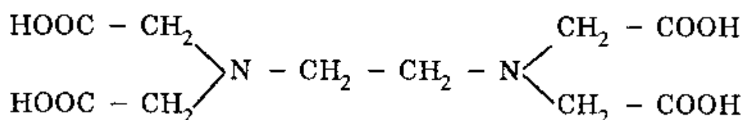
Chương 7

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

Trong phân tích thể tích một số phản ứng tạo phức được sử dụng để định lượng các kim loại hoặc các chất tạo phức. Số phản ứng tạo phức dùng được phải thỏa mãn các yêu cầu chung của phân tích thể tích là phải xảy ra với tốc độ lớn, phải xảy ra hoàn toàn và theo đúng quan hệ hợp thức. Nhiều phức chất có độ bền lớn nhưng tốc độ phản ứng tạo phức lại xảy ra rất chậm. Ví dụ, phức Cr (III) với complexon III có độ bền rất lớn (hằng số bền $\beta = 10^{23}$) nhưng tốc độ phản ứng lại xảy ra rất chậm ngay cả khi đun nóng. Nhiều chất tạo phức từng nấc với các kim loại, đặc biệt là các chất đóng vai trò phối tử đơn phối, vì vậy không thể bảo đảm tính hợp thức nghiêm ngặt trong phản ứng chuẩn độ. Một số lớn các phức chất không có độ bền thỏa mãn trong phân tích thể tích. Vì vậy trong vô số các phản ứng tạo phức chỉ có một số phản ứng dùng được trong phân tích chuẩn độ. Đặc biệt, hiện nay phương pháp chuẩn độ tạo phức phổ biến nhất là phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên việc sử dụng các axit aminopolicacboxylic làm thuốc thử tạo phức để chuẩn độ các ion kim loại. Trong số các thuốc thử tạo phức đơn phối hiện vẫn dùng là xianua để chuẩn độ bạc, halogenua để chuẩn độ Hg(II).

§7.1. SỰ TẠO PHỨC CỦA AXIT ETYLENĐIAMINTETRAAXETIC (EDTA) VỚI CÁC ION KIM LOẠI

Một trong các axit aminopolicacboxylic được ứng dụng rộng rãi và trước nhất trong phân tích thể tích là axit etylenđiamintetraaxetic (kí hiệu là EDTA hay H_4Y)

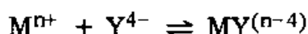


$$(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$$

EDTA là một axit 4 nấc : $pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,67$; $pK_{a3} = 6,16$ và $pK_{a4} = 10,26$.

EDTA ít tan trong nước, vì vậy thường dùng dưới dạng muối đinatri Na_2H_2Y, thường gọi là complexon III (nhưng vẫn quen quy ước là EDTA).

EDTA tạo phức bền với các ion kim loại và trong hầu hết trường hợp phản ứng tạo phức xảy ra theo tỉ lệ ion kim loại : thuốc thử = 1 : 1. Hằng số bền β của phản ứng tạo phức.



$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)}$$

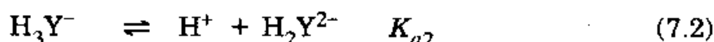
có giá trị khá cao, ví dụ phức kém bền $\lg\beta_{AgY^{3-}} = 7,32$; phức bền $\lg\beta_{FeY^-} = 25,10$.

Các phép chuẩn độ complexon thường tiến hành khi có mặt các chất tạo phức phụ để duy trì pH xác định nhằm ngăn ngừa sự xuất hiện kết tủa hiđroxit kim loại. Trong trường hợp tổng quát các quá trình chủ yếu diễn ra khi chuẩn độ như sau :

Sự phân li của thuốc thử :



$$H_4Y \rightleftharpoons H^+ + H_3Y^- \qquad K_{a1} \qquad (7.1)$$



$$H_3Y^- \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{2-} \qquad K_{a2} \qquad (7.2)$$

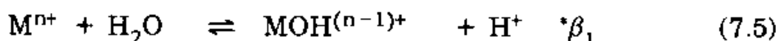


$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} \qquad K_{a3} \qquad (7.3)$$

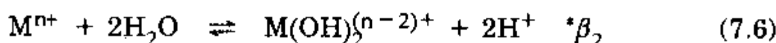


$$HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} \qquad K_{a4} \qquad (7.4)$$

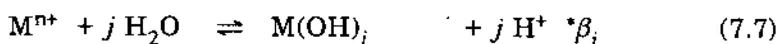
Sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại :



$$M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{(n-1)+} + H^+ \qquad {}^*\beta_1 \qquad (7.5)$$



$$M^{n+} + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2^{(n-2)+} + 2H^+ \qquad {}^*\beta_2 \qquad (7.6)$$



$$M^{n+} + j\,H_2O \rightleftharpoons M(OH)_j + j\,H^+ \qquad {}^*\beta_j \qquad (7.7)$$

$$j = 1 - N'$$

Sự tạo phức của ion kim loại với chất tạo phức phụ X

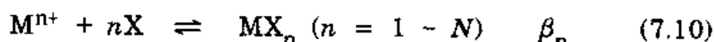


$$M^{n+} + X \rightleftharpoons MX \qquad \beta_1 \qquad (7.8)$$



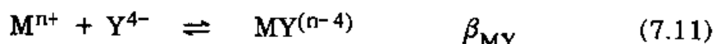
$$M^{n+} + 2X \rightleftharpoons MX_2 \qquad \beta_2 \qquad (7.9)$$

. . . .



$$M^{n+} + nX \rightleftharpoons MX_n \; (n = 1 - N) \qquad \beta_n \qquad (7.10)$$

(ở đây, coi X không tham gia phản ứng proton hóa, và để đơn giản không ghi điện tích các phần tử). Phản ứng tạo phức chính giữa EDTA và ion kim loại .



$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} \qquad \beta_{MY} \qquad (7.11)$$

Ngoài ra còn có thể có sự tạo phức chứa proton hoặc tạo phức hiđroxo của phức tạo thành :



$$MY + H^+ \rightleftharpoons MHY \qquad K_{MHY} \qquad (7.12)$$



$$MY + OH^- \rightleftharpoons MOHY \qquad K_{MOHY} \qquad (7.13)$$

(để đơn giản ta không ghi điện tích các ion phức).

Mới nhìn qua ta cũng thấy việc tính cân bằng khi chuẩn độ tạo phức là rất phức tạp. Vì vậy để đơn giản và dễ dàng khi tính đường chuẩn độ, người ta thường dùng phương pháp gần đúng dựa trên việc sử dụng hằng số bền điều kiện :

$$\beta' = \frac{[MY]'}{[M]'[Y]'} \qquad (7.14)$$

trong đó,

[MY]' = tổng nồng độ các dạng tồn tại của phức giữa ion kim loại và EDTA.

$$[MY]' = [MY] + [MHY] + [MOHY] \qquad (7.15)$$

Tổ hợp (7.15) với các biểu thức định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho (7.12) và (7.13) ta có :

$$[MY]' = [MY](1 + K_{MHY}[H^+] + K_{MOHY}[OH^-]) \qquad (7.16)$$

[M'] = tổng nồng độ các dạng tồn tại của kim loại trừ các dạng phức với EDTA, tức là nồng độ ion kim loại chưa bị chuẩn độ

$$[M]' = [M] + \sum_{j=1}^{N'} [M(OH)_j] + \sum_{n=1}^{N} [MX_n] \qquad (7.17)$$

Tổ hợp (7.17) với các biểu thức định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho (7.5) – (7.10) ta có :

$$[M]' = [M] \left(1 + \sum_{j=1}^{N} {}^*\beta_j [H^+]^{-j} + \sum_{n=1}^{N} \beta_n [X]^n\right) \quad (7.18)$$

[Y]' = tổng nồng độ các dạng tồn tại của EDTA trừ các dạng tạo phức với ion kim loại.

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] \quad (7.19)$$

(ở đây không tính đến các dạng H_5Y^+, H_6Y^{2+} có thể tồn tại trong các dung dịch có độ axit rất cao).

Tổ hợp các biểu thức định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho (7.1 – 7.4) ta có :

$$[Y]' = [Y]\,\alpha_Y^{-1} = [Y]\left(\frac{h^4 + K_{a1}h^3 + K_{a1}K_{a2}h^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}\right) \quad (7.20)$$

Tổ hợp các biểu thức (7.14), (7.16), (7.18) và (7.20) ta có :

$$\beta' = \beta\,\frac{\alpha_M \alpha_Y}{\alpha_{MY}} \qquad (7.21)$$

trong đó :

$$\alpha_{MY} = (1 + K_{MHY}[H^+] + K_{MOHY}[OH^-])^{-1} \qquad (7.22)$$

$$\alpha_M = \left(1 + \sum_{j=1}^{N'} {}^*\beta_j [H^+]^{-j} + \sum_{n=1}^{N} \beta_n [X]^n\right)^{-1} \qquad (7.23)$$

$$\alpha_Y = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{h^4 + K_{a1}h^3 + K_{a1}K_{a2}h^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \qquad (7.24)$$

Như vậy hằng số bền điều kiện phụ thuộc vào pH của dung dịch và nồng độ chất tạo phức phụ X.

§7.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ

Ta hãy xét trường hợp tổng quát khi chuẩn độ $V_o ml$ dung dịch ion kim loại M^{n+} nồng độ $C_o mol/l$ bằng dung dịch EDTA $C\ mol/l$ (thể tích thuốc thử V_i).

Theo định luật bảo toàn khối lượng, ta có :

$$C_M = \frac{C_o V_o}{V_i + V_o} = [M]' + [MY]' \tag{7.25}$$

$$C_Y = \frac{CV_i}{V_i + V_o} = [Y]' + [MY]' \tag{7.26}$$

Lấy (7.25) trừ (7.26) ta có :

$$[M'] - [Y'] = \frac{C_o V_o - CV_i}{V_i + V_o} \tag{7.27}$$

Chia cả 2 vế cho $C_o V_o$ và sau khi tổ hợp cần thiết ta có

$$q = P - 1 = ([Y]' - [M]')\frac{V_i + V_o}{C_o V_o} \tag{7.28}$$

ở đây $P = \dfrac{CV_i}{C_o V_o}$ (phản ứng xảy ra theo tỉ lệ 1 : 1 nên tỉ số số *mol* cũng là tỉ số đương lượng), q là sai số chuẩn độ.

Đối với trường hợp phản ứng chuẩn độ xảy ra với hằng số bền của phức lớn ($\beta' \geqslant 10^8$) thì khi chuẩn độ có thể coi sự phân li của phức là không đáng kể trong điều kiện có dư ion kim loại hoặc thuốc thử. Cụ thể :

Trước điểm tương đương : $P < 1$, $[M]' \gg [Y]'$ nên

$$q = -[M]'\frac{V_i + V_o}{C_o V_o} \tag{7.29}$$

Sai số âm do chuẩn độ thiếu.

Từ (7.29) ta rút ra :

$$[M]' = -q\frac{C_oV_o}{V_i + V_o} = \frac{C_oV_o - CV}{V_i + V_o} \qquad (7.30)$$

Sau điểm tương đương

$P > 1$, $[M]' \ll [Y]'$ nên

$$q = [Y]'\frac{V_i + V_o}{C_oV_o} \qquad (7.31)$$

Từ (7.14) ta có

$$[Y]' = \frac{1}{\beta'}\frac{[MY]'}{[M]'} \qquad (7.32)$$

Bởi vì ở tại điểm tương đương và sau điểm tương đương $[MY]' = \frac{C_oV_o}{V_i + V_o}$ nên

$$[Y]' = \frac{1}{\beta'[M]'}\cdot\frac{C_oV_o}{V_i + V_o} \qquad (7.33)$$

Thay (7.33) vào (7.31) ta có :

$$q = \frac{1}{\beta'[M]'} \qquad (7.34)$$

hay
$$[M]' = \frac{1}{\beta' q} = \frac{1}{\beta'}\frac{C_oV_o}{CV_i - C_oV_o} \qquad (7.35)$$

Ở sát điểm tương đương khi lượng dư của ion kim loại hoặc của thuốc thử rất bé và cùng cỡ với lượng tạo thành do sự phân li của phức MY, thì ta phải giải chính xác bằng cách tổ hợp (7.28) với (7.33) và chú ý rằng

$$\frac{C_oV_o}{V_i + V_o} = \frac{CC_o}{C + C_o}$$ (vì $CV_i \approx C_oV_o$), ta có :

$$q = \frac{1}{\beta' [M]'} - [M]' \frac{C + C_o}{CC_o} \quad (7.36)$$

hoặc sau khi tổ hợp ta có phương trình bậc hai đối với [M]' :

$$[M]'^2 + q \frac{CC_o}{C + C_o} [M]' - \frac{1}{\beta'} \frac{CC_o}{C + C_o} = 0 \quad (7.37)$$

Giải phương trình (7.37) đối với [M]' cho phép đánh giá nồng độ [M]' tại khu vực sát điểm tương đương.

Tại điểm tương đương $q = 0$ nên từ (7.37) ta rút ra :

$$[M]' = \sqrt{\frac{1}{\beta'} \frac{CC_o}{C + C_o}} \quad (7.38)$$

Để xây dựng đường chuẩn độ ta vẽ đồ thị phụ thuộc pM–P. Dĩ nhiên $[M] = [M]'\alpha_M$

$$pM = pM' - \lg\alpha_M \quad (7.39)$$

Khi chuẩn độ nếu $\beta' < 10^8$ thì phải kể đến sự phân li của phức MY. Việc tổ hợp các phương trình (7.28) và (7.32) với chú ý rằng

$$[MY]' = \frac{C_oV_o}{V_i + V_o} - [M]'$$

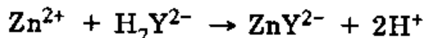
sẽ cho ta phương trình tổng quát để tính [M]' tại các điểm chuẩn độ bất kì :

$$[M]'^2 + \left(\frac{1}{\beta'} + q \frac{C_oV_o}{V_i + V_o}\right) [M'] - \frac{1}{\beta'} \frac{C_oV_o}{V_i + V_o} = 0 \quad (7.40)$$

Ví dụ 7.1. Tính và dựng đường chuẩn độ dung dịch Zn^{+2} $1{,}00.10^{-3}M$ bằng dung dịch Na_2H_2Y 0,100M trong hỗn hợp đệm NH_3 0,100M và NH_4Cl 0,174M.

Lời giải.

Phương trình phản ứng chuẩn độ :



$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow ZnY^{2-} + 2H^+$$

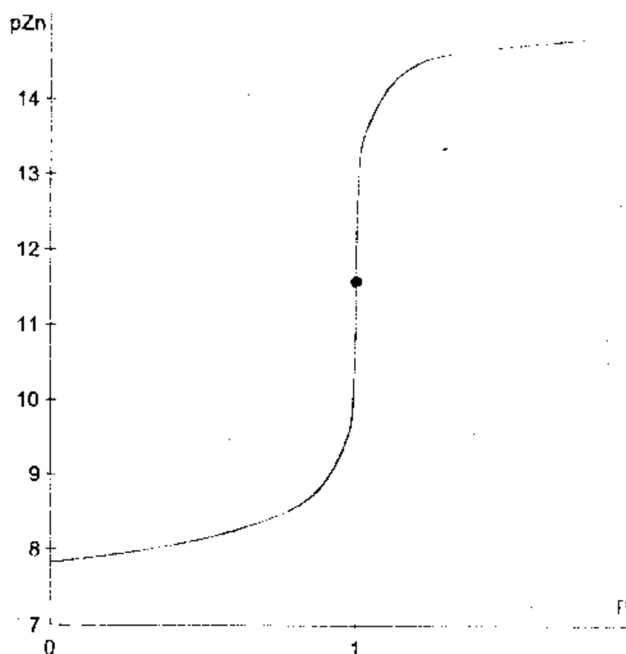
Nồng độ proton tối đa giải phóng ra trong phản ứng chuẩn độ là 2.10^{-3} không làm thay đổi nhiều nồng độ NH_3 và NH_4Cl, nên ta có thể coi pH của dung dịch chuẩn độ được quyết định bởi hệ đệm NH_3 - NH_4Cl.

$$[H^+] = K_{aNH_4^+}\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \approx 10^{-9,24}.\frac{0,174}{0,100} = 1,00.10^{-9} \text{ và } pH = 9,00$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4}$$

(không kể sự tạo phức hiđroxo) trong đó, $\lg\beta_1 = 2,21$; $\lg\beta_2 = 4,4$, $\lg\beta_3 = 6,76$, $\lg\beta_4 = 8,79$; $[NH_3] = 0,100$.

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{6,7681.10^4} = 1,4775.10^{-5}$$



Hình 7.1. Đường chuẩn độ dung dịch Zn^{2+} $1,000.10^{-3}M$ bằng EDTA $0,1000M$ trong NH_3 $0,100M$ và NH_4Cl $0,174M$.

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{h^4 + K_{a1}h^3 + K_{a1}K_{a2}h^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \approx$$

(Bởi vì $h = 10^{-9} \ll K_{a3} \ll K_{a2}, K_{a1}$) $\alpha_Y \approx \frac{K_{a4}}{h + K_{a4}} =$

$$= \frac{10^{-10,26}}{10^{-9} + 10^{-10,26}} = 0,0521.$$

$$\beta' = \beta . \alpha_{Zn^{2+}} . \alpha_{Y^{4-}} = 10^{16,50}.1,4775.10^{-5}.5,21.10^{-2} =$$
$$= 2,43.10^{10} = 10^{10,39}$$

Bảng 7.1

Kết quả tính đường chuẩn độ dung dịch
Zn^{2+} $1,000.10^{-3}M$ bằng dung dịch EDTA 0,1000M
trong dung dịch đệm NH_3 0,100M và NH_4Cl 0,174M (pH = 9,00) ;
V_o = 100ml ; C_o = $1,000.10^{-3}$; C = 0,1000

$V_{EDTA}ml$	P	q%	$[Zn^{2+}]'$	$[Zn^{2+}]$	pZn
0	0	−100	1.10^{-3}	$1,477.10^{-8}$	7,83
0,100	0,1	−90	9.10^{-4}	$1,330.10^{-8}$	7,87
0,200	0,2	−80	8.10^{-4}	$1,182.10^{-8}$	7,93
0,400	0,4	−60	6.10^{-4}	$8,365.10^{-9}$	8,05
0,600	0,6	−40	4.10^{-4}	$5,91.10^{-9}$	8,23
0,800	0,8	−20	$1,98.10^{-4}$	$2,925.10^{-9}$	8,53
0,900	0,9	−10	$9,91.10^{-5}$	$1,464.10^{-9}$	8,83
0,980	0,98	−2	$1,98.10^{-5}$	$2,925.10^{-10}$	9,53
0,990	0,99	−1	$9,9.10^{-6}$	$1,463.10^{-10}$	9,83
0,999	0,999	−0,1	$1,029.10^{-6}$	$1,520.10^{-11}$	10,82
1,000	1,000	0	$2,008.10^{-7}$	$2,967.10^{-12}$	11,53
1,001	1,001	+0,1	$3,91.10^{-8}$	$5,78.10^{-13}$	12,23
1,01	1,01	+1,0	$4,072.10^{-9}$	$6,024.10^{-14}$	13,22
1,02	1,02	+2,0	$2,03.10^{-9}$	$3,0.10^{-14}$	13,52
1,10	1,10	+10	$4,07.10^{-10}$	$6,013.10^{-15}$	14,22
1,20	1,20	+20	$2,03.10^{-10}$	$3,0.10^{-15}$	14,52

β' lớn nên có thể tính nồng độ của kẽm trước điểm tương đương theo (7.30), sau điểm tương đương theo (7.35). Kết quả tính đường chuẩn độ được trình bày trong bảng (7.1). Trên hình 7.1 có vẽ đường chuẩn độ dung dịch Zn^{2+} $1,000.10^{-3}M$ bằng dung dịch EDTA 0,1000M.

Đường chuẩn độ cũng có dạng tương tự như các trường hợp chuẩn độ theo các phương pháp khác (axit–bazơ, oxi hóa – khử).

Ở gần điểm tương đương có bước nhảy chuẩn độ. Trong ví dụ ở trên nếu coi sai số $q = \pm 0,1\%$ thì bước nhảy pZn từ 10,82 – 12,23 (1,4 đơn vị pZn). Nếu chấp nhận sai số ±1% thì từ 9,83 đến 13,22 (3,4 đơn vị pZn).

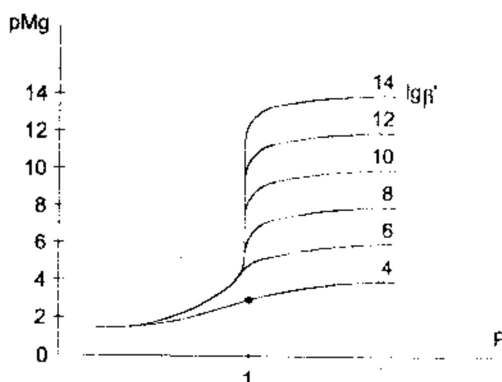
Trong cùng điều kiện chuẩn độ (lực ion, pH, chất tạo phức phụ) thì khi hằng số tạo phức lớn ($\beta' > 10^8$), đường chuẩn độ ở trước điểm tương đương không phụ thuộc β' [công thức (7.30)]. Sau điểm tương đương nếu β' càng lớn thì pM' càng lớn [công thức (7.35)] và do đó bước nhảy chuẩn độ càng lớn, phép chuẩn độ càng chính xác. Trên hình (7.2) có biểu diễn sự phụ thuộc đường chuẩn độ với lgβ'.

Thực tế từ biểu thức (7.35) ta rút ra :

$$pM' = \lg\beta' + \lg q \qquad (7.41)$$

Như vậy khi tăng β' thì đường chuẩn độ chuyển dịch dần và song song với nhau.

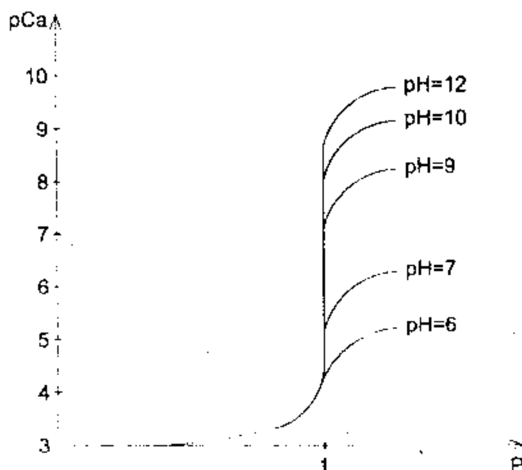
Trong thực tế đối với từng trường hợp chuẩn độ, β' phụ thuộc pH và nồng độ chất tạo phức phụ.



Hình 7.2 – Sự phụ thuộc dạng đường chuẩn độ với lgβ' $C_M = C_Y = 0,100M$

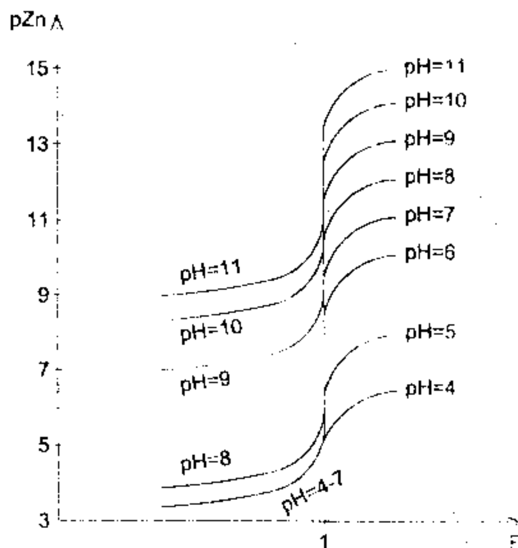
Nếu sự tạo phức hidroxo của ion kim loại diễn ra ở mức

độ không đáng kể thì khi pH càng tăng, giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ càng tăng và β' càng tăng. Ngược lại, ở pH cố định, khi nồng độ chất tạo phức phụ càng tăng thì α_M càng giảm và β' càng giảm. Vì vậy, dạng đường chuẩn độ phụ thuộc vào pH cũng như bản chất và nồng độ chất tạo phức phụ.



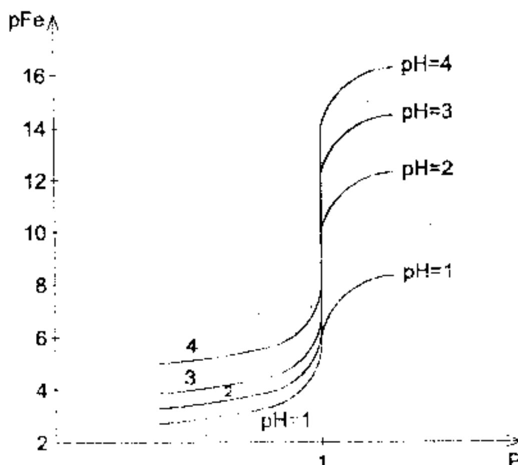
Hình 7.3. Đường chuẩn độ Ca^{2+} $1,000.10^{-3}M$ bằng EDTA ở các pH khác nhau.

Trên hình 7.3 có vẽ các đường chuẩn độ ion Ca^{2+} $1,000.10^{-3}M$ bằng EDTA, pH của hỗn hợp chuẩn độ được duy trì bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$. Ion Ca^{2+} không tạo phức với NH_3, vì vậy trước điểm tương đương đường chuẩn độ hầu như không thay đổi theo pH ([M]' tính từ biểu thức (7.30) và pM từ (7.39)). Sau điểm tương đương, khi pH tăng thì $\alpha_{Y^{4-}}$ tăng và β' tăng, vì



Hình 7.4. Đường chuẩn độ Zn^{2+} $1,000.10^{-3}M$ bằng EDTA ở các pH khác nhau.

vậy pM' cũng tăng đến giá trị giới hạn ở pH = 12 ($\lg\alpha_{Y^{4-}} = 0$). Trên hình 7.4 có vẽ đường chuẩn độ Zn^{2+} $10^{-3}M$ bằng EDTA. Trước điểm tương đương đường chuẩn độ phụ thuộc pH, vì Zn^{2+} tạo phức với NH_3 (dùng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$, trong đó $C_{NH_3} + C_{NH_4Cl} = 0,1M$ để duy trì pH). Ở các pH < 7 thì sự tạo phức với NH_3 không đáng kể, các đường chuẩn độ trùng nhau. pH càng tăng thì nồng độ Zn^{2+} càng giảm, pM càng tăng. Sau điểm tương đương các đường cong chỉ phụ thuộc pH (do α_Y biến đổi) mà không phụ thuộc nồng độ chất tạo phức. Điều này được rút ra từ biểu thức tính pM theo (7.35) và (7.41) :



Hình 7.5. Đường chuẩn độ Fe^{3+} $1,000.10^{-3}M$ bằng EDTA ở các pH khác nhau.

$$pM = \lg\beta' + \lg q - \lg\alpha_M = \lg\beta - \lg\alpha_{MY} + \lg\alpha_Y + \lg q \qquad (7.42)$$

Vì vậy các đường cong cũng đạt tới giới hạn ở pH = 12.

Trên hình 7.5 có vẽ đường chuẩn độ Fe^{3+} $1,000.10^{-3}M$ bằng EDTA. Phép chuẩn độ tiến hành trong môi trường axit để tránh sự kết tủa hiđroxit sắt. Ở đây không cần dùng chất tạo phức phụ. Khi pH tăng thì sự tạo phức hiđroxo đóng vai trò đáng kể và α_M giảm khi pH tăng, vì vậy pM [tính theo (7.30) và (7.39)] sẽ tăng.

§7.3. CÁC CHẤT CHỈ THỊ TRONG CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

Để xác định điểm dừng trong chuẩn độ complexon, thường dùng một số loại chất chỉ thị sau đây :

1. Các chất chỉ thị màu kim loại (còn gọi là các chất chỉ thị complexon, hay chất chỉ thị kim loại) là những thuốc nhuộm hữu cơ tạo được với ion kim loại phức có màu đặc trưng, khác với màu của chất chỉ thị. Điểm dừng được xác định dựa vào sự đổi màu của phức chất chỉ thị kim loại sang màu của chất chỉ thị hoặc ngược lại.

Trong chuẩn độ complexon loại chỉ thị này là quan trọng nhất, vì vậy ta sẽ xét chi tiết ở dưới đây.

2. Các chất chỉ thị một màu thường là không có màu hoặc có màu rất nhạt, tạo được với ion kim loại phức có màu đặc trưng. Ví dụ ion thioxianat không màu tạo được với ion Fe^{3+} phức màu đỏ, hoặc với ion Co^{2+} phức màu xanh. Điểm dừng được xác định do sự xuất hiện màu của phức kim loại – chất chỉ thị.

3. Các chất chỉ thị huỳnh quang có khả năng tạo phức với kim loại và do đó màu hoặc cường độ huỳnh quang của chất chỉ thị bị thay đổi. Ví dụ, fluorexon trong dung dịch kiềm mạnh được dùng làm chỉ thị để chuẩn độ các kim loại kiềm thổ (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) bằng EDTA : tại điểm tương đương huỳnh quang bị tắt do các kim loại đã chuyển hoàn toàn thành phức với EDTA.

4. Các chất chỉ thị oxi hóa – khử được dùng khi kim loại chuẩn độ tồn tại được ở 2 dạng oxi hóa và khử.

I – Phân loại các chất chỉ thị kim loại

Các chất chỉ thị trong chuẩn độ complexon phải thỏa mãn các điều kiện sau đây :

1. Có độ nhạy cao để có thể quan sát sự đổi mầu khi nồng độ chất chỉ thị bé (cỡ 10^{-6} – $10^{-5}M$) và do đó phần kim loại liên kết trong phức với chất chỉ thị là không đáng kể và có thể không cần kể đến khi tính sai số chuẩn độ.

2. Phức kim loại – chỉ thị MIn phải có độ bền trong phạm vi xác định : phức MIn phải tương đối bền, nhưng lại phải kém bền hơn phức kim loại – EDTA thì sự chuyển màu mới rõ. Thường chọn chất chỉ thị sao cho :

$$10^4 < \beta'_{MIn} < 10^{-4}\beta'_{MY}$$

3. Phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và chất chỉ thị phải nhanh và thuận nghịch.

Các chất chỉ thị kim loại phổ biến thường thuộc các loại sau đây :

a) Các thuốc nhuộm triphenylmetan : Ví dụ pirocatesin tím, xilen da cam, metalphtalein, thimolphtalexon v.v...

Phức kim loại – chỉ thị có màu đỏ

b) Các thuốc nhuộm azo, ví dụ eriocromđenT (ErioT) ; 4–(2–piriđinazo) – rezoxin (PAR) ; 1–(2 – piriđinazo)–2–naphtol (PAN) ; asenazo I, v.v...

c) Các chất chỉ thị thuộc loại khác, ví dụ murexit, alizarin S... Trong bảng 7.2 có cho một số tham số cần thiết của một số chất chỉ thị thông dụng thuộc 3 loại trên.

II – Sự chuyển màu và độ nhạy của các chất chỉ thị kim loại

Như đã thấy ở trên, hầu hết các chất chỉ thị kim loại là những axit, bazơ mà các dạng phân li có màu khác nhau. Vì vậy, màu của chất chỉ thị thay đổi theo pH và sự đổi màu của chất chỉ thị khi chuẩn độ (đổi từ màu phức kim loại chỉ thị sang màu chất chỉ thị tự do hoặc ngược lại) phụ thuộc pH.

Để đặc trưng định lượng sự đổi màu của chất chỉ thị kim loại, ta dùng hằng số tạo thành điều kiện của phức chỉ thị kim loại.

Bảng 7.2

Một số chất chỉ thị kim loại thông dụng

Chất chỉ thị	Cấu tạo	Chỉ số hằng số phân li và màu của chất chỉ thị	Màu của phức kim loại chỉ thị	Logarit hằng số bền của phức chỉ thị - kim loại (MIn)*
Pirocatesin tím	HO, OH, C, O, SO_3H	H_4In (tím) $pK_1 = 0,2$ H_3In^- (vàng) $pK_2 = 7,8$ H_2In^{2-} (tím) $pK_3 = 9,8$ HIn^{3-} (nâu hơi đỏ) $pK_4 = 11,7$ In^{4-} (xanh)	xanh	Al (19,1) ; Bi (27,5) Co (9,0) ; Cu (16,5) ; Mg (4,4) ; Ni (9,4) ; Pb (13,3) ; Zn (10,4)
Xilen da cam	$HOOCH_2C$, $HOOCH_2C$, $N-CH_2$, HO, H_3C, C, SO_3H, CH_2-N, CH_2COOH, CH_2COOH, O, CH_3	pH < 5,4 vàng pH > 7,4 đỏ tía H_6In $pK_2 = 2,6$; $pK_3 = 3,2$; $pK_4 = 6,4$; $pK_5 = 10,5$; $pK_6 = 12,3$	đỏ	Bi (5,5) ; Ba (6,67) Fe (III) ; (5,7) Ca (8,65) ; Mg (9,02) Zn (6,2)

* Đối với các chất có thành phần khác, thì sẽ ghi công thức của phức.

Tiếp bảng 7.2

Một số chất chỉ thị kim loại thông dụng

Chất chỉ thị	Cấu tạo	Chỉ số hằng số phân li và màu của chất chỉ thị	Màu của phức kim loại chỉ thị	Logarit hằng số bền của phức chỉ thị – kim loại (MIn)*
Eriocrom đen T	$^{-}O_3S$ OH N=N OH NO_2	H_2In^- (đỏ) (pH < 7) pK_2 = 6,3 HIn^{2-} (xanh) (pH = 7–11) pK_3 = 11,6 In^{3-} (vàng da cam)	đỏ vang	Ca (5,4); Ba (3,0) Cd (12,7); Co (20) Mg (7,0); Cu (21,38) Mn (9,6); $MnIn_2$ (17,6) Zn (12,9); $ZnIn_2$ (200)
Canmagit	OH OH N=N SO_3^- CH_3	H_2In^- (đỏ) pK_2 = 8,1 HIn^{2-} (xanh) pK_3 = 12,4 In^{3-} (da cam)	đỏ vang	Ca (6,1) Mg (8,1)
PAN 1–(2 – piridinazo) 2–naphtol	N N=N OH	H_2In^+ pK_1 = 1,9 HIn (đỏ da cam) pK_2 = 12,2 In^- (hồng) (trong dung dịch đioxan 20%)	đỏ hoặc hồng	Co (12) Cu (16) Mn (8,5) Ni (12,7) Zn (11,2)

* Đối với các chất có thành phần khác, thì sẽ ghi công thức của phức.

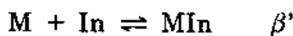
Tiếp bảng 7.2

Một số chất chỉ thị kim loại thông dụng

Chất chỉ thị	Cấu tạo	Chỉ số hằng số phân li và màu của chất chỉ thị	Màu của phức kim loại chỉ thị	Logarit hằng số bền của phức chỉ thị – kim loại (MIn)*
PAR 4-(2-piridinazo) rezoxin	N, N = N, OH, OH	H_3In^+ pK_1 = 3,1 H_2In pK_2 = 5,6 HIn^{2-} (vàng) pK_3 = 11,9 In^{3-}	đỏ	Al (11,5); Co (10,0) Mn (9,7) ; Ni (13,2) ; BiHIn (30,1); $CdIn_2$ (21,6); CdHIn (23); $CuIn_2$(38,2); CuHIn (29) ; $ZnIn_2$ (25,3) ZnHIn (24,5)
Murexit	O=C, NH–C, NH–C, O, O, C=N–C, O⁻, C–NH, C–NH, C=O, O, NH_4^+	H_4In^- (đỏ tím) pK_2 = 9,2 H_3In^{2-} (tím) pK_3 = 10,9 H_2In^{3-} (xanh tím)	phức Ca đỏ phức Ni, Co, Cu : vàng	Ca (5,0) ; CaH_2In(22,7) Cu (17,9) CuH_2In(25,1) Ni (11,3) NiH_2In (23,46) Zn H_2In (23,2)

* Đối với các chất có thành phần khác, thì sẽ ghi công thức của phức.

Nếu mô tả cân bằng tạo phức chỉ thị kim loại dưới dạng



$$M + In \rightleftharpoons MIn \qquad \beta'$$

thì hằng số bền điều kiện có dạng :

$$\frac{[MIn]'}{[M]'[In]'} = \beta'_{MIn} \tag{7.43}$$

ở đây : [MIn]' = tổng nồng độ các dạng tồn tại của phức giữa chỉ thị và kim loại = [MIn] + [MHIn] + $[MIn_2]$ + ... (để đơn giản ta không ghi điện tích các ion)

[M]' = tổng nồng độ các dạng của ion kim loại không tạo phức với chất chỉ thị và với EDTA

$$[M]' = [M] + \sum_{j=1}^{N'} [M(OH)_j] + \sum_{n=1}^{N} [MX_n]$$

X = chất tạo phức phụ.

[In]' = tổng nồng độ các dạng của chất chỉ thị không tạo phức với kim loại = [In] + [HIn] + $[H_2In]$ + ...

Từ (7.43) ta rút ra :

$$\beta'_{MIn} = \beta_{MIn} \frac{\alpha_M \alpha_{In}}{\alpha_{MIn}} \tag{7.44}$$

trong đó $$\alpha_M = \left(1 + \sum_{j=1}^{N} {}^*\beta_j h^{-j} + \sum_{n=1}^{N} \beta_n [X]^n \right)^{-1} \tag{7.45}$$

${}^*\beta_i$ = hằng số tạo phức hiđroxo, β_n = hằng số tạo thành phức MX_n :

$$\alpha_{In} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \tag{7.46}$$

đối với chỉ thị H_3In có 3 hằng số phân li K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}. Tỉ số $\frac{[MIn]'}{[In]'}$ là tỉ số giữa nồng độ chất chỉ thị tồn tại dưới các dạng phức kim loại với nồng độ các dạng chỉ thị tự do (không tạo phức). Tỉ số này quyết định sự chuyển màu của chất chỉ thị.

Từ (7.43) ta tính được nồng độ kim loại tự do [M]' ứng với thời điểm chuyển màu :

$$[M]' = \frac{1}{\beta'_{MIn}} \cdot \frac{[MIn]'}{[In]'} \qquad (7.47)$$

giả thiết ở tỉ số $\frac{[MIn]'}{[In]'} = p$ có sự chuyển màu rõ thì

$$[M]' = \frac{p}{\beta'_{MIn}} \qquad (7.48)$$

và

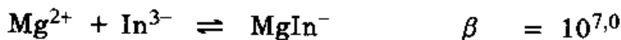
$$pM' = \lg\beta'_{MIn} - \lg p \qquad (7.49)$$

Ví dụ $p = 1$ nghĩa là sự chuyển màu xảy ra khi 50% nồng độ chất chỉ thị tồn tại ở dạng phức với kim loại và 50% ở dạng tự do thì

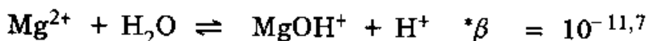
$$pM' = \lg\beta'_{MIn}$$

Tính được hằng số tạo thành điều kiện β'_{MIn} ta có thể đánh giá pM tại điểm chuyển màu và đánh giá được sai số chuẩn độ.

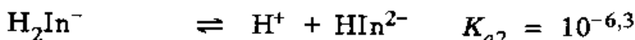
Ví dụ 7.2. Đánh giá hằng số tạo thành điều kiện của phức eriocrom đen T với magie ở pH = 10,0 được thiết lập bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$ trong đó $C_{NH_3} = 0,1M$, và đánh giá nồng độ ion kim loại tại điểm chuyển màu ứng với 50% lượng chất chỉ thị tồn tại ở dạng phức kim loại.



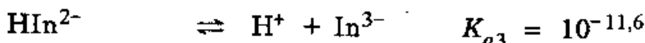
$$Mg^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons MgIn^- \qquad \beta = 10^{7,0}$$



$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-11,7}$$



$$H_2In^- \rightleftharpoons H^+ + HIn^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-6,3}$$



$$HIn^{2-} \rightleftharpoons H^+ + In^{3-} \qquad K_{a3} = 10^{-11,6}$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 10^{-11,7} \cdot 10^{10}} = \frac{1}{1,02}$$

$$\alpha_{In} = \frac{10^{-17,9}}{10^{-20} + 10^{-6,3} \cdot 10^{-10} + 10^{-17,9}} = \frac{1}{41}$$

$$\beta'_{MgIn} = \beta_{MgIn}\frac{\alpha_{Mg}\alpha_{In}}{\alpha_{MgIn}} = \beta_{MgIn}.\alpha_{Mg}.\alpha_{In} = 10^{7,0}.\frac{1}{41.1,02} =$$

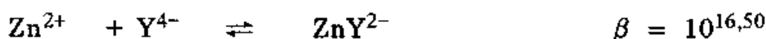
$$= 10^{5,38}$$

$$pMg' = \lg\beta'_{MgIn} = 5,38\ ;$$

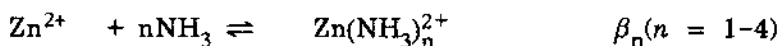
Nồng độ ion magie tại điểm chuyển màu (cm)

$$[Mg^{2+}]_{cm} = 10^{-5,38}.\frac{1}{1,02} = 10^{-5,39} = 4,07.10^{-6}M.$$

Ví dụ 7.3. Đánh giá sai số chuẩn độ khi dùng EDTA 0,100M để chuẩn độ dung dịch Zn^{2+} 1,00.10^{-3}M, ở pH = 9,0 được thiết lập bằng hệ đệm $NH_4Cl + NH_3$, trong đó $C_{NH_4Cl} + C_{NH_3} = 0,10M$. Phép chuẩn độ kết thúc khi 90% lượng chỉ thị eriocrom đen T tồn tại ở trạng thái tự do.

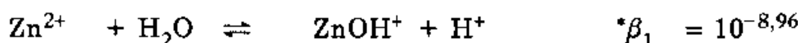


$$Zn^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons ZnY^{2-} \qquad \beta = 10^{16,50}$$

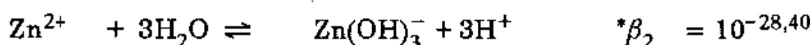


$$Zn^{2+} + nNH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_n^{2+} \qquad \beta_n (n = 1-4)$$

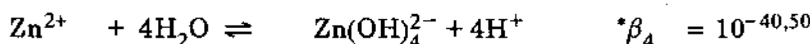
$$\lg\beta_1 = 2,21\ ;\ \lg\beta_2 = 4,4\ ;\ \lg\beta_3 = 6,76\ ;\ \lg\beta_4 = 8,79$$



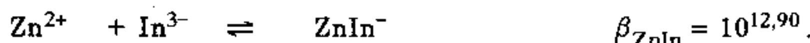
$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta_1 = 10^{-8,96}$$



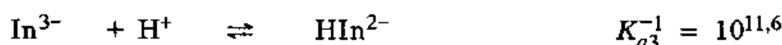
$$Zn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + 3H^+ \qquad {}^*\beta_2 = 10^{-28,40}$$



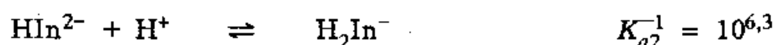
$$Zn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+ \qquad {}^*\beta_4 = 10^{-40,50}$$



$$Zn^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons ZnIn^- \qquad \beta_{ZnIn} = 10^{12,90}.$$



$$In^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HIn^{2-} \qquad K_{a3}^{-1} = 10^{11,6}$$



$$HIn^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2In^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{6,3}$$



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad K_a^{-1} = 10^{9,24}$$

$$\beta'_{ZnY} = \beta.\alpha_{Zn}.\alpha_Y$$

$[NH_3] = 0,1\dfrac{K_a}{K_a + h} = 0,0365$ (coi nồng độ NH_3 tạo phức với kim loại là không đáng kể).

$$\alpha_{Zn}^{-1} = (1 + 10^{-8,96}.10^{9} + 10^{-28,4}.10^{27} + 10^{-40,5}.10^{36} +$$
$$+ 10^{8,79}.(3,65)^{4}.10^{-8} + 10^{6,76}.(3,65)^{3}.10^{-6} +$$
$$+ 10^{4,4}.(3,65)^{2}.10^{-4} + 10^{2,21}.3,65.10^{-2})$$
$$= 10^{3,15}$$

$$\alpha_{Zn} = 10^{-3,15}$$

α_Y ở pH = 9 tính như ở ví dụ 7.1 là 0,0521

$$\alpha_{In} = \frac{10^{-17,9}}{10^{-18} + 10^{-6,3} . 10^{-9} + 10^{-17,9}} = \frac{1}{400}$$

$$\beta'_{MY} = 10^{16,50}.10^{-3,15}.0,0521 = 10^{12,07}$$

$$\beta'_{MIn} = 10^{12,90}.10^{-3,15} . \frac{1}{400} = 10^{7,15}$$

$$pM' = \lg\beta' - \lg p = 7,15 - \lg\frac{1}{9} = 8,10$$

Sai số tính theo (7.36) :

$$q = \frac{1}{10^{12,07} . 10^{-8,10}} - 10^{-8,1} . \frac{0,101}{1,00 . 10^{-4}} = 1,0.10^{-4}$$
$$= 0,01\%$$

§7.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

I – Chuẩn độ trực tiếp

Phương pháp chuẩn độ complexon đơn giản nhất là phương pháp chuẩn độ trực tiếp. Trong phương pháp này, người ta điều chỉnh pH thích hợp của dung dịch chuẩn độ bằng một hệ đệm và sau đó thêm dung dịch chuẩn từ buret, thường là complexon III Na_2H_2Y, vào dung dịch chuẩn độ cho đến khi đổi màu của chất chỉ thị từ màu của phức kim loại chỉ thị sang màu của chất chỉ thị ở trạng thái không tạo phức. Để ngăn ngừa sự tạo hiđroxit kim loại ở pH chuẩn độ người ta thường thêm các chất

tạo phức tương đối yếu, ví dụ, dùng hỗn hợp đệm $NH_3 + NH_4Cl$ duy trì pH = 10,0 khi chuẩn độ Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, để giữ các ion này trong dung dịch ở dạng phức với amoniac.

Sai số trong chuẩn độ trực tiếp được đánh giá theo phương trình (7.36) :

$$q = \frac{1}{\beta'[M]'} - [M'] \frac{C + C_o}{CC_o}$$

Nồng độ kim loại không bị chuẩn độ [M'] tại điểm cuối chuẩn độ được tính theo phương trình (7.48) :

$$[M]' = \frac{1}{\beta'_{MIn}} p$$

Để phép chuẩn độ có thể đạt tới độ chính xác cao nhất nên chọn chất chỉ thị có $\lg\beta'_{MIn}$ càng gần với pM' tại điểm tương đương càng tốt.

II – Chuẩn độ ngược

Trong trường hợp không thể chuẩn độ trực tiếp được, ví dụ không thể có chất chỉ thị thích hợp cho kim loại xác định, hoặc khi phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và EDTA xảy ra quá chậm, hoặc ở pH chuẩn độ kim loại bị kết tủa dưới dạng hiđroxit kim loại, thì phải sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược. Trong trường hợp này người ta thêm vào dung dịch cần chuẩn một lượng chính xác EDTA lấy dư và thiết lập điều kiện (nhiệt độ, pH) để ion kim loại M_1 phản ứng hoàn toàn với EDTA. Sau đó chuẩn độ lượng EDTA dư bằng một dung dịch chuẩn ion kim loại M_2 lấy từ buret cho đến khi đổi màu chất chỉ thị từ màu của dạng chỉ thị không tạo phức sang màu của phức chỉ thị – kim loại M_2.

Nếu kim loại M_1 tạo phức chậm với EDTA thì phải đun nóng dung dịch trước khi chuẩn độ hoặc phải đợi cho phản ứng xảy ra hoàn toàn. Nếu ion kim loại bị kết tủa ở những giá trị pH thích hợp cho việc chuẩn độ thì phải thêm dư dung dịch EDTA vào dung dịch cần chuẩn đã được axit hóa, sau đó mới đưa pH

của dung dịch đến giá trị thích hợp cho phép chuẩn độ ngược bằng một hệ đệm thích hợp. Ví dụ Cr(III), Co(III) tạo phức khá bền với EDTA nhưng tốc độ phản ứng rất chậm ngay cả khi đun nóng, vì vậy không thể chuẩn độ trực tiếp được. Trong trường hợp này phải thêm EDTA dư, đun sôi 2 – 15 phút (tùy theo anion có mặt trong dung dịch) để phản ứng hoàn toàn, rồi chuẩn độ EDTA bằng dung dịch kim loại chuẩn Fe, Ni, Cu hoặc Mn ở pH thích hợp.

Trong trường hợp khi phản ứng tạo phức M_1–EDTA xẩy ra không chậm thì phải chọn kim loại chuẩn độ ngược M_2 sao cho hằng số bền điều kiện của phức M_2–EDTA (β'_{M_2Y}) bé hơn hằng số bền điều kiện của phức M_1–EDTA (β'_{M_1Y}) nhưng không được nhỏ hơn 10^7.

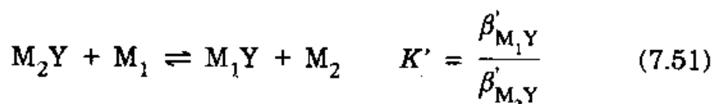
$$\beta'_{M_1Y} \geqslant \beta'_{M_2Y} \geqslant 10^7 \qquad (7.50)$$

Trong thực tế, người ta hay chọn magie để chuẩn độ ngược vì phần lớn các kim loại tạo với EDTA phức bền hơn phức của magie với EDTA. Mặt khác eriocromđen T là chất chỉ thị tốt đối với magie.

Nếu kim loại M tạo phức rất bền với EDTA cả trong môi trường axit thì có thể dùng các kim loại như Zn, Cu, Ni để chuẩn độ ngược.

III– Chuẩn độ thế

Khi không thể chuẩn độ trực tiếp kim loại M_1 bằng EDTA thì có thể thay thế M_1 bằng một lượng tương đương kim loại M_2 có thể chuẩn độ trực tiếp bằng EDTA. Muốn vậy, người ta cho một lượng dư dung dịch complexonat M_2 (M_2Y) vào dung dịch chuẩn độ và sau khi phản ứng trao đổi :



$$M_2Y + M_1 \rightleftharpoons M_1Y + M_2 \qquad K' = \frac{\beta'_{M_1Y}}{\beta'_{M_2Y}} \qquad (7.51)$$

xảy ra thì chuẩn độ M_2 bằng EDTA.

Để phản ứng trao đổi (7.51) xảy ra hoàn toàn thì phải chọn phức M_2Y sao cho hằng số bền điều kiện $\beta'_{M_2Y} \ll \beta'_{M_1Y}$, nhưng β'_{M_2Y} phải lớn hơn 10^7 để bảo đảm độ chính xác chuẩn độ.

Trong thực tế, thường thêm phức của Mg^{2+} với EDTA (MgY^{2-}) vào dung dịch phân tích và sau đó chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA, dùng eriocrom đen T làm chỉ thị.

Trong nhiều trường hợp, việc sử dụng hợp lí các chất tạo phức phụ chọn lọc có thể làm thay đổi hằng số bền điều kiện của các phức kim loại – EDTA một cách khác nhau tới mức có thể chuẩn độ được ngay cả trong trường hợp mà

$$\beta_{M_1Y} < \beta_{M_2Y}$$

chẳng hạn $\lg \beta_{BaY} = 7{,}8 \ll \lg\beta_{ZnY} = 16{,}26$

nhưng có thể thay thế Ba^{2+} bằng Zn^{2+} bằng cách thêm dung dịch complexonat kẽm ZnY vào dung dịch Ba^{2+} có chứa NH_3 1*M*. Lúc đó $\lg\beta'_{ZnY} = 7{,}4 < \lg\beta'_{BaY}$ và phản ứng thế (7.51) xảy ra được và có thể chuẩn độ Zn^{2+} bằng EDTA.

IV – Chuẩn độ gián tiếp

Nếu chất phân tích không tham gia phản ứng trực tiếp với complexon thì có thể định lượng bằng cách chuẩn độ gián tiếp với EDTA.

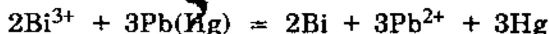
Ví dụ, có thể xác định sunfat bằng cách cho vào dung dịch phân tích một lượng dư chính xác Ba^{2+} và sau khi tách kết tủa $BaSO_4$ thì chuẩn độ lượng Ba^{2+} dư bằng EDTA. Tương tự như vậy để định lượng PO_4^{3-} người ta làm kết tủa nó dưới dạng magie amoni photphat $MgNH_4PO_4$. Sau khi tách kết tủa, hòa tan trong axit và chuẩn độ Mg^{2+} tạo thành bằng EDTA, từ đó, suy ra nồng độ photphat trong dung dịch phân tích.

Phương pháp gián tiếp cũng được áp dụng khi phân tích các hỗn hợp kim loại. Ở đây kim loại trong hỗn hợp phân tích được thay bằng một kim loại khác (bằng một phản ứng hóa học thích hợp) có thể chuẩn độ chọn lọc bằng EDTA hoặc có thể tách

dễ dàng khỏi kim loại thứ hai có trong hỗn hợp phân tích.

Ví dụ, để định lượng Pb^{2+} và Mn^{2+} có trong hỗn hợp phân tích, mới đầu chuẩn độ tổng số chúng trong hỗn hợp bằng EDTA. Sau đó lắc một phần dung dịch phân tích gốc với hỗn hống kẽm lỏng (khi không có không khí), ở đây Pb^{2+} được thay bằng một lượng tương đương kẽm. Chuẩn độ dung dịch tạo thành khi có KCN thì có thể định lượng được Mn^{2+} vì Zn^{2+} đã bị che bởi KCN do sự tạo phức xianua kẽm.

Để xác định Pb^{2+} và Bi^{3+} có trong hỗn hợp, mới đầu chuẩn độ tổng số hai ion bằng EDTA. Sau đó, lắc một phần dung dịch phân tích gốc với hỗn hống Pb thì Bi^{3+} bị thay bằng Pb^{2+} với tỉ lệ 1 *mol* ion Bi^{3+} được thay bằng 1,5 *mol* ion Pb^{2+} :



$$2Bi^{3+} + 3Pb(Hg) = 2Bi + 3Pb^{2+} + 3Hg$$

và từ phép chuẩn độ dung dịch tạo thành với EDTA có thể suy ra lượng 2 kim loại trong hỗn hợp.

§7.5. CHUẨN ĐỘ ĐO BẠC

I - Chuẩn độ CN^- bằng Ag^+

Trong số các thuốc thử tạo phức đơn phối chỉ có một số rất ít được dùng trong chuẩn độ thể tích, vì đa số các thuốc thử đều tạo phức từng nấc. Phản ứng tạo phức giữa CN^- và Ag^+ là phản ứng quan trọng được dùng trong chuẩn độ thể tích.

1. Phương pháp Liebig

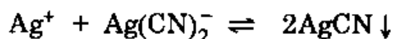
– Chuẩn độ CN^- bằng Ag^+

Phản ứng chuẩn độ :



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \lg\beta_2 = 21,10 \qquad (7.52)$$

Tại điểm tương đương, lượng dư ion Ag^+ tạo được kết tủa với $Ag(CN)_2^-$:

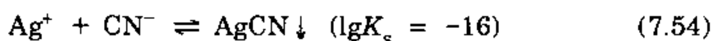


$$Ag^+ + Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons 2AgCN\downarrow$$



$$Ag^+ + Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag[Ag(CN)_2]\downarrow \quad \lg K_{s1} = -10,9 \qquad (7.53)$$

Cân bằng (7.53) được tổ hợp từ cân bằng phân li của phức $Ag(CN)_2^-$ với cân bằng



$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN\downarrow \quad (\lg K_s = -16) \qquad (7.54)$$

Như vậy điểm dừng chuẩn độ được thực hiện khi có vẩn đục của kết tủa $Ag[Ag(CN)_2]$.

– *Sai số chuẩn độ.* Khi chuẩn độ $V_o ml$ KCN $C_o mol/l$ bằng $AgNO_3$ C mol/l, tại điểm cuối chuẩn độ :

$$C_{Ag^+} = \frac{CV}{V+V_o} = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(CN)_2^-] =$$

$$= [Ag^+]' + [Ag(CN)_2^-]' \qquad (7.55)$$

$$C_{CN^-} = \frac{C_oV_o}{V+V_o} = [CN^-] + [HCN] + 2[Ag(CN)_2^-] =$$

$$= [CN^-]' + 2[Ag(CN)_2^-] \qquad (7.56)$$

(ở đây ta chưa kể lượng Ag^+ và CN^- nằm trong pha rắn, vì coi như mới bắt đầu xuất hiện vẩn đục nên lượng kết tủa là không đáng kể).

Tổ hợp (7.55) với (7.56) ta rút ra :

$$\frac{2CV - C_oV_o}{C_oV_o} = (2[Ag^+]' - [CN^-]')\,\frac{V + V_o}{C_oV_o} \qquad (7.57)$$

Tại điểm tương đương

$$x_{max} = \frac{CV_{td}}{V + V_o} = \frac{C_oV_o}{2(V + V_o)}$$

vì vậy $\quad P_{td} = \dfrac{2CV_{td}}{C_oV_o} = 1$

và sai số $\quad q = P - P_{td} = \dfrac{2CV}{C_oV_o} - 1 \qquad (7.58)$

Mặt khác ở gần điểm tương đương

$$2CV \approx C_oV_o, \text{ do đó}$$

$$\frac{C_oV_o}{V + V_o} = \frac{2CC_o}{C_o + 2C} \qquad (7.59)$$

Tổ hợp (7.57), (7.58) và (7.59) ta có phương trình đánh giá sai số chuẩn độ :

$$q = (2[Ag^+]' - [CN^-]')\,\frac{C_o + 2C}{2CC_o} \qquad (7.60)$$

Ở đây $[Ag^+]' = [Ag^+]\alpha_{Ag}^{-1}$ với $\alpha_{Ag} = \dfrac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1}}$ (7.61)

$$[CN^-]' = [CN^-]\alpha_{CN}^{-1} \text{ với } \alpha_{CN} = \frac{K_a}{K_a + h} \qquad (7.62)$$

Ở đây $^*\beta$ là hằng số tạo phức hiđroxo của Ag^+



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \quad {}^*\beta = 10^{-11,70}$$

K_a là hằng số phân li của HCN ($pK_a = 9,35$)

Trước điểm tương đương $[CN^-]'$bằng nồng độ KCN chưa bị chuẩn độ và pH được tính theo cân bằng proton hóa của CN^-. Từ (7.62) có thể đánh giá gần đúng $[CN^-]$ và từ (7.53) có thể đánh giá nồng độ $[Ag^+]$ và sau đó từ (7.61) đánh giá $[Ag^+]'$.

(Những nồng độ này thường rất bé nên có thể coi gần đúng $[CN^-]' \approx [CN^-]$ và $[Ag^+]' \approx [Ag^+]$ mà không gây sai số lớn).

Ví dụ 7.4. Tính sai số khi chuẩn độ KCN 0,0200*M* bằng $AgNO_3$ 0,0100*M* đến vừa xuất hiện đục

Có thể coi

$$C_{Ag(CN)_2^-} = \frac{C_oV_o}{2(V + V_o)} = \frac{CC_o}{C_o + 2C} = 5,00\,.\,10^{-3}M$$

Khi bắt đầu xuất hiện đục :

$$C_{Ag^+} = \frac{K_{s1}}{C_{Ag(CN)_2^-}} = \frac{10^{-10,9}}{5,00\,.\,10^{-3}} = 2,50.10^{-9}M.$$

Có thể đánh giá gần đúng nồng độ CN^- dựa vào cân bằng



$$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^- \qquad \beta_2^{-1} = 10^{-21,1}$$

$$[CN^-] = \sqrt{10^{-21,1} \cdot \frac{5,00 \cdot 10^{-3}}{2,50 \cdot 10^{-9}}} = 4,0 \cdot 10^{-8}$$

Vì nồng độ của CN^- và Ag^+ đều rất bé nên có thể coi pH của dung dịch là pH của nước, pH ≈ 7,0

$$\alpha_{CN} = \frac{10^{-9,35}}{10^{-9,35} + 10^{-7}} = 0,0044$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{1}{1 + 10^{-11,7} \cdot 10^{7}} = 1$$

$$[CN^-]' = 4,0 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{0,0044} = 9,1.10^{-6} ;$$

$$[Ag^+]' = [Ag^+] = 2,5.10^{-9}$$

$$q = (2.2,5.10^{-9} - 9,1.10^{-6}) . \frac{0,0200 + 2 . 0,100}{2 . 0,0200 . 0,0100} = -5.10^{-3} = -0,5\%$$

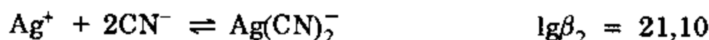
Sai số là không đáng kể.

Trong thực tế có hiện tượng xẩy ra sự kết tủa cục bộ ngay cả trước điểm tương đương và kết tủa lại tan chậm nên có thể gây khó khăn cho việc phát hiện điểm dừng chuẩn độ. Để khắc phục người ta dùng phương pháp Liebig cải tiến : phương pháp Liebig – Deniges.

2. Phương pháp Liebig–Deniges

Nguyên tắc : Chuẩn độ CN^- bằng $AgNO_3$ dùng KI làm chỉ thị khi có NH_3 dư (để hòa tan kết tủa AgCN). Tại điểm dừng chuẩn độ có xuất hiện vẩn đục của kết tủa AgI.

Phản ứng chuẩn độ :



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \lg\beta_2 = 21,10$$

Phản ứng chỉ thị



$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow$$

Thường dùng KI 0,010M và NH_3 0,200M.

Sai số chuẩn độ. Tương tự như trên, ta có phương trình tính sai số chuẩn độ (7.60), trong đó

$$[Ag^+]' = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$[Ag^+]' = [Ag^+]\,(1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_{21}[NH_3]^2) \qquad (7.63)$$

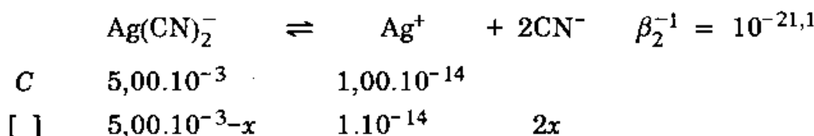
Ví dụ 7.5. Đánh giá sai số chuẩn độ KCN 0,0200 M bằng $AgNO_3$ 0,0100M, dùng KI 0,0100M làm chỉ thị khi có NH_3 0,2M. Điểm dừng chuẩn độ được xác định khi bắt đầu xuất hiện vẩn đục AgI.

Cũng như trên, tại điểm dừng chuẩn độ

$$C_{Ag(CN)_2^-} = 5,00\,.\,10^{-3}M$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{s(AgI)}}{C_{I^-}} = \frac{1,00\,.\,10^{-16}}{1,00\,.\,10^{-2}} = 1,00.10^{-14}M$$

Nồng độ CN^- được tính từ các cân bằng sau đây :



	$Ag(CN)_2^-$	$\rightleftharpoons$ Ag^+	$+\ 2CN^-$	$\beta_2^{-1} = 10^{-21,1}$
C	$5,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-14}$		
[ ]	$5,00.10^{-3}-x$	1.10^{-14}	$2x$	

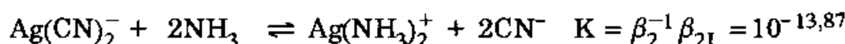
$$\frac{(2x)^2\ .\ 10^{-14}}{(5\,.\,10^{-3}-x)} = 10^{-21,1}$$

$$2x = [CN^-] = 1,99.10^{-5}M.$$

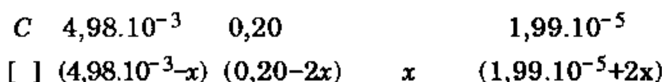
$$[Ag(CN)_2^-] = 4,98.10^{-3}$$



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_{21} = 10^{7,23}$$



$$Ag(CN)_2^- + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + 2CN^- \quad K = \beta_2^{-1}\beta_{21} = 10^{-13,87}$$



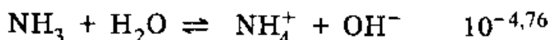
	$Ag(CN)_2^-$	NH_3	$Ag(NH_3)_2^+$	CN^-
C	$4,98.10^{-3}$	0,20		$1,99.10^{-5}$
[ ]	$(4,98.10^{-3}-x)$	$(0,20-2x)$	x	$(1,99.10^{-5}+2x)$

$$\frac{x(1{,}99\,.\,10^{-5}+2x)^2}{(0{,}20-2x)^2(4{,}98\,.\,10^{-3}-x)} = 10^{-13{,}87}$$

$[Ag(NH_3)_2^+] = x = 6{,}6.10^{-9}$

$[CN^-] = 1{,}99.10^{-5}$

pH của dung dịch do sự proton hóa của NH_3 quyết định :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad 10^{-4{,}76}$$

C	0,20		
[ ]	$0{,}20-x$	x	x

$$\frac{x^2}{0{,}20-x} = 10^{-4{,}76}$$

$[OH^-] = x = 1{,}86.10^{-3}$; $[H^+] = h = 5{,}36.10^{-12}$

$[NH_3] = 0{,}198$

$$\alpha_{CN^-} = \frac{10^{-9{,}35}}{10^{-9{,}35}+5{,}36\,.\,10^{-12}} = 1 \ ;$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1+10^{-11{,}7}(5{,}36\,.\,10^{-12})^{-1} + 10^{7{,}23}\,.\,(0{,}198)^2} = 1{,}5.10^{-6}$$

$[CN^-]' = [CN^-] = 1{,}99.10^{-5}$

$$[Ag^+]' = 1{,}00\,.\,10^{-14}\,.\,\frac{1}{1{,}5\,.\,10^{-6}} = 6{,}7.10^{-9}$$

$$q = (2\,.\,6{,}7\,.\,10^{-9} - 1{,}99\,.\,10^{-5})\frac{0{,}02+0{,}02}{2\,.\,0{,}01\,.\,0{,}02} =$$

$$= -1{,}98.10^{-3} \approx -0{,}2\%$$

Sai số có thể chấp nhận được.

II - Chuẩn độ các kim loại

Một số các kim loại tạo được phức khá bền với CN^- theo quan hệ hợp thức xác định, ví dụ Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, có thể được xác định bằng phương pháp đo bạc : cho một lượng chính xác CN^- dư vào dung dịch chứa ion kim loại khi có NH_3

dư. Sau đó chuẩn độ CN^- dư bằng $AgNO_3$ theo phương pháp Liebig – Deniges.

Để tránh chuẩn độ ngược người ta cho KI và vài giọt $AgNO_3$ vào dung dịch kim loại (chẳng hạn Ni^{2+}), khi có mặt NH_3

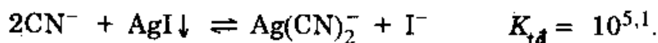
Sau đó chuẩn độ bằng KCN cho tới khi dung dịch trở nên trong suốt

Quá trình chuẩn độ Ni^{2+} :



$$Ni(NH_3)_6^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} + 6NH_3 \quad K = 10^{14}$$

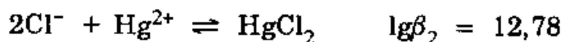
Tại điểm tương đương :



$$2CN^- + AgI\downarrow \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + I^- \qquad K_{td} = 10^{5,1}.$$

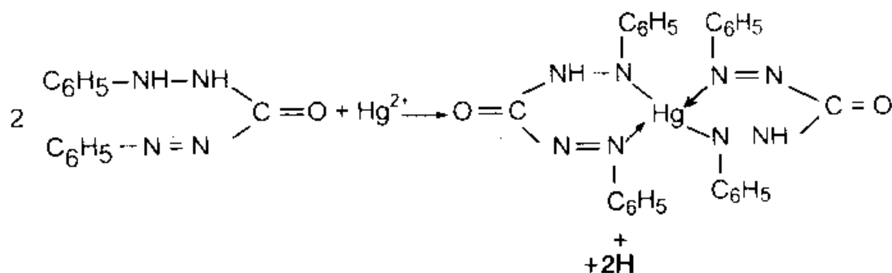
§7.6. CHUẨN ĐỘ CÁC HALOGENUA BẰNG THỦY NGÂN (II)

Có thể chuẩn độ ion Cl^- bằng dung dịch $Hg(NO_3)_2$



$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2 \qquad \lg\beta_2 = 12,78$$

Để làm chỉ thị có thể dùng điphenylcacbazon, tạo được với Hg^{2+} phức chất màu xanh tím



Phản ứng cho kết quả tốt ở pH = 3,0 – 3,5.

Dùng bromphenol xanh làm chỉ thị điều chỉnh pH. Trên nền màu vàng xanh của dạng axit của chất chỉ thị sự chuyển màu ở điểm dừng chuẩn độ sẽ rõ hơn.

Phương pháp thủy ngân thích hợp để chuẩn độ Cl^- trong các dung dịch loãng. Ở điều kiện thích hợp có thể chuẩn độ cả Br^-, SCN^-, CN^-.

§7.7. THỰC HÀNH VỀ CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

I – Pha chế các dung dịch dùng trong chuẩn độ complexon

1. Pha chế dung dịch chuẩn EDTA

Dung dịch chuẩn hay dùng trong phân tích là dung dịch complexon III tức là muối đinatri của axit EDTA. Complexon III bán ở thị trường $Na_2H_2Y.2H_2O$ có phân tử lượng 372,24, thường không tinh khiết. Để dùng trong các mục đích nghiên cứu chính xác phải làm kết tinh lại. Muốn vậy, thêm chậm rượu etylic vào dung dịch bão hòa (10*g* $Na_2H_2Y.2H_2O$ trong 100*ml* nước) cho đến xuất hiện kết tủa. Lọc, bỏ kết tủa này đi. Thêm một thể tích rượu etylic như thế vào nước lọc. Lọc kết tủa tách ra. Rửa với axeton, ete, làm khô ở không khí và sau đó sấy ở 80°*C*. Muối tinh khiết 100% có khối lượng không đổi đạt được sau khi sấy 4 ngày.

Để pha chế dung dịch 0,1000*M* cần hòa tan 37,22*g* $Na_2H_2Y.2H_2O$ trong 1 lít nước cất. Các dung dịch loãng hơn được pha chế bằng cách pha loãng hoặc lấy những lượng cân nhỏ hơn.

Dung dịch EDTA dùng lâu phải được bảo vệ cẩn thận trong lọ làm bằng chất dẻo tổng hợp, không nên đựng trong lọ thủy tinh vì khi để lâu các ion kim loại trong thủy tinh sẽ tan vào dung dịch và làm thay đổi độ chuẩn của EDTA.

Nếu hóa chất đáng tin cậy thì có thể tính độ chuẩn theo lượng cân. Tuy nhiên, nếu nghi ngờ tạp chất trong thuốc thử (do bình đựng, do nước pha chế...) thì cần xác định độ chuẩn.

Các chất gốc thường dùng để xác định độ chuẩn là $CaCO_3$ tinh khiết phân tích (tkpt), $MgSO_4.7H_2O$, $Mg(IO_3)_2.4H_2O$.

Khi xác định độ chuẩn theo $CaCO_3$ (cũng như khi chuẩn độ Ca^{2+}) dùng eriocrom đen T làm chỉ thị thì cần chú ý rằng sai số chỉ thị khá lớn và sự chuyển màu không rõ nếu chuẩn độ không có ion Mg^{2+}. Phép tính cho thấy pCa tại điểm tương đương của phép chuẩn độ Ca^{2+} 0,0100*M* bằng dung dịch EDTA 0,100*M* ở pH = 10,0 là 6,1. Chất chỉ thị eriocrom đen T đổi màu tại pCa = 3,8, như vậy, phép chuẩn độ mắc sai số âm ($q = -1,6\%$) và màu chuyển không rõ.

Khi có mặt Mg^{2+} thì Mg^{2+} sẽ tham gia phản ứng tạo phức với EDTA sau Ca^{2+} ($\lg\beta_{CaY} = 10,7 > \lg\beta_{MgY} = 8,7$), vì vậy, tại điểm cuối chuẩn độ sẽ có sự chuyển từ màu khá rõ của phức $MgIn^-$ sang màu HIn^{2-}.

Thông thường người ta thêm một lượng chính xác dung dịch $MgCl_2$ có nồng độ đã biết vào dung dịch Ca^{2+} và khi tính kết quả có hiệu chính lượng thuốc thử cần để phản ứng với Mg^{2+}. Cũng có thể thêm một lượng magie complexonat vào dung dịch chuẩn độ. Ở đây kết quả chuẩn độ không bị ảnh hưởng vì do phản ứng trao đổi giữa Ca^{2+} và MgY^{2-} mà có sự thay thế một lượng Ca^{2+} bằng một lượng tương đương ion Mg^{2+}. Cũng có thể thêm một ít $MgCl_2$ vào dung dịch EDTA và thiết lập độ chuẩn của dung dịch EDTA này theo $CaCO_3$. Dung dịch EDTA này dùng riêng để chuẩn độ canxi.

Cũng có thể chuẩn độ Ca^{2+} bằng EDTA, dùng murexit làm chỉ thị ở pH = 12. Màu chuyển từ đỏ của phức CaIn sang màu xanh tím của chất chỉ thị.

2. Pha chế dung dịch chất chỉ thị và dung dịch đệm

Dung dịch chỉ thị eriocrom đen T

Cân ≈ 0,5*g* chỉ thị, thêm 10*ml* dung dịch đệm amoniac–amoni clorua (xem ở dưới) và thêm rượu etylic cho đến 100*ml*.

Cũng có thể dùng chất chỉ thị ở dạng rắn loãng bằng cách nghiền 0,25*g* chất chỉ thị với 100*g* NaCl thành bột mịn. Có thể thay NaCl bằng đường.

Dung dịch murexit. Trộn khoảng 0,5*g* bột với một vài *ml* nước và lắc kĩ. Để yên cho phần không tan lắng xuống và lấy

dung dịch bão hòa ở trên để chuẩn độ. Để cho dung dịch luôn luôn mới, hàng ngày cần gạn dung dịch và thêm nước vào.

Có thể dùng dưới dạng rắn bằng cách nghiền 1*g* chất chỉ thị với 100*g* NaCl (hoặc đường).

Chú ý rằng các dung dịch chỉ thị chóng hỏng nên chỉ nên pha chế trước khi dùng.

3. Dung dịch đệm

pH = 10 : trộn 70*g* NH_4Cl với 570*ml* dung dịch amoniac đặc (tỉ khối 0,90) và pha loãng đến 1 lít.

II – Nghiên cứu tính chất của chất chỉ thị kim loại

– Cho vào ống nghiệm 1*ml* HCl 0,1*M*. Thêm 2 giọt chỉ thị eriocrom đen T. Thêm từng giọt dung dịch NH_3 đặc cho đến dư. Quan sát sự đổi màu của chất chỉ thị. Giải thích.

– Cho vào ống nghiệm 1*ml* NaOH 0,1*M* và 2 giọt chất chỉ thị. Thêm từng giọt HCl 0,1*M* cho đến thể tích 2*ml*. Quan sát sự đổi màu của chất chỉ thị. Giải thích

– Lấy 10*ml* dung dịch đệm pH = 10 vào ống nghiệm. Thêm 5 giọt chất chỉ thị eriocrom đen T. Nhỏ vào ống nghiệm 1,2 giọt $MgSO_4$ 0,01*M*. Quan sát sự đổi màu và giải thích.

Thêm tiếp vào ống nghiệm 1,2 giọt EDTA 0,01*M* cho đến khi dung dịch đổi màu. Giải thích.

– Lấy 1*ml* dung dịch NaOH 0,1*M* vào ống nghiệm.

Thêm 2 giọt murexit. Thêm dần từng giọt HCl 0,1*M* vào dung dịch. Quan sát sự đổi màu và giải thích.

– Lấy 1*ml* dung dịch NaOH 0,10*M* vào ống nghiệm. Thêm 9*ml* nước và 2 giọt murexit, 2 giọt Ca^{2+} 0,01*M*. Thêm từng giọt EDTA 0,01*M* vào dung dịch cho đến chuyển màu. Giải thích.

III – Chuẩn hóa nồng độ dung dịch EDTA

Cân chính xác 0,35 – 0,4*gam* $CaCO_3$ tkpt vào cốc 100*ml*. Thêm dần 20*ml* HCl 0,5*M*. Sau khi hòa tan hết mẫu thì chuyển

hoàn toàn sang bình định mức 250*ml* và thêm nước đến vạch, rồi trộn đều.

a) Dùng pipet lấy 25,00*ml* dung dịch thu được vào bình chuẩn độ 250*ml*. Thêm 10*ml* dung dịch đệm, 1*ml* dung dịch $MgCl_2$ 0,02*M* và 2 giọt chỉ thị eriocrom đen T rồi chuẩn độ bằng EDTA đến đổi màu từ đỏ sang xanh. Tính nồng độ EDTA.

b) Dùng pipet lấy 25,00 *ml* dung dịch phân tích vào bình chuẩn độ 250 *ml*. Trung hòa dung dịch bằng NaOH rồi thêm 5 *ml* NaOH 1 *M*, vài giọt chỉ thị murexit (hoặc 1 ít chỉ thị rắn) rồi chuẩn độ nhanh bằng dung dịch EDTA đến đổi màu từ đỏ sang xanh tím. Tính nồng độ EDTA.

IV – Xác định độ cứng của nước

Độ cứng của nước là do sự có mặt của Ca^{2+}, Mg^{2+} thường tồn tại dưới dạng hiđrocacbonat. Độ cứng của nước thường được biểu diễn bằng số mili đương lượng ion Ca^{2+} hoặc số miligam $CaCO_3$ trong 1 lít nước.

Phương pháp xác định độ cứng của nước dựa trên việc chuẩn độ các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} có trong nước bằng complexon, dùng eriocrom đen T làm chỉ thị.

Bởi vì hàm lượng của magie trong nước thấp nên khi chuẩn độ vẫn phải thêm $MgCl_2$ vào nước.

Quy trình định lượng. Trước hết cần chuẩn độ sơ bộ để tính gần đúng lượng nước phải lấy để chuẩn độ sao cho tổng số mili đương lượng của canxi và magie có trong 100*ml* nước chuẩn độ không vượt quá 0,5.

Dùng pipet 50*ml* lấy chính xác một thể tích nước cần phân tích. Thêm nước cất đến 100*ml*. Thêm 5*ml* hỗn hợp đệm $NH_3 + NH_4Cl$, 1*ml* $MgCl_2$ 0,020*M*, một ít chỉ thị criocrom đen T. Chuẩn độ bằng EDTA đến đổi màu từ đỏ sang xanh nhạt.

Tính độ cứng của nước theo số mili đương lượng $CaCO_3$ có trong 1 lít nước.

Chú ý : Tùy theo nguồn gốc của nước mà trong mẫu còn có thể có mặt các ion kim loại như Cu^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}.

Các ion này cũng tạo phức với EDTA và đặc biệt là tạo phức bền với chất chỉ thị. Trong trường hợp này phải dùng thêm các chất che như KCN, axit ascobic, hiđroxilamin để loại bỏ ảnh hưởng của Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} và thêm trietanolamin để che Al^{3+}.

V – Định lượng hỗn hợp Zn^{2+} và Mg^{2+}

1. Định lượng tổng số Zn^{2+} và Mg^{2+}. Dùng pipet lấy 25,00*ml* dung dịch phân tích cho vào bình eclen 250*ml*. Trung hòa axit bằng NaOH (nếu cần). Thêm 25*ml* dung dịch đệm (NH_3 + NH_4Cl) một ít chỉ thị eriocrom đen T, rồi chuẩn độ bằng EDTA. (hết $V_1 ml$ EDTA C_M).

$$C_{Zn^{2+} + Mg^{2+}} = \frac{CV_1}{25,00}$$

2. Định lượng magie : lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch phân tích cho vào bình eclen 250*ml*. Thêm 25*ml* dung dịch đệm, 2*g* KCN (cẩn thận, rất độc !) để che Zn^{2+} (dưới dạng phức với xianua), một ít chỉ thị eriocrom đen T và 50*ml* nước cất. Chuẩn độ bằng EDTA hết $V_2 ml$.

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{CV_2}{25,00}$$

VI – Định lượng Ni^{2+}

1. Chuẩn độ trực tiếp

Chuẩn độ trực tiếp Ni^{2+} bằng EDTA dùng murexit làm chỉ thị.

Lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch Ni^{2+} (môi trường axit) không được chứa quá 0,4*mg* Ni^{2+}. Thêm NH_3 vào dung dịch cho đến khi tạo phức hoàn toàn với Ni^{2+}. Thêm chất chỉ thị murexit vào cho đến khi xuất hiện màu vàng rõ (Nếu chỉ có màu vàng da cam chứng tỏ pH < 10 thì phải thêm tiếp NH_3 cho đến màu vàng). Pha loãng dung dịch với nước cất (thêm độ ∽ 100*ml* nước cất). Chuẩn độ bằng EDTA 0,1000*M* đến xuất hiện màu tím. Gần cuối phép chuẩn độ, cần thêm tiếp vài *ml*

NH_3 và lại chuẩn độ cho đến khi màu chuyển hẳn từ vàng sang tím xanh rõ.

2. Chuẩn độ ngược

Thêm dư EDTA vào dung dịch Ni^{2+}. Chuẩn độ EDTA dư bằng dung dịch chuẩn Zn^{2+} hoặc Mg^{2+}.

Lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch $NiSO_4$ ($C \approx 5.10^{-3}M$). Thêm 10,00*ml* EDTA $2,000.10^{-2}M$, 2*ml* đệm ($NH_3 + NH_4Cl$). Pha loãng với ~ 50*ml* nước cất. Thêm một ít chỉ thị eriocrom đen T. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $ZnSO_4$ hoặc $MgSO_4$ 0,0100*M* đến đổi màu từ xanh sang đỏ vang, hết *Vml* dung dịch chuẩn.

Tính nồng độ *mol* của $NiSO_4$.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Tính giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ của anion EDTA (H_4Y) ở các pH sau đây :

   a) pH = 2,00 ; b) pH = 4,0 ; c) pH = 6,0 ; d) pH = 8,0 ;

   e) pH = 10,00 và g) pH = 12,00.

   Vẽ đồ thị phụ thuộc $\lg\alpha_{Y^{4-}}$ – pH

2. Tính hằng số bền điều kiện của phức Ca^{2+} – EDTA ở pH = 12
   $\lg\beta_{CaY^{2-}} = 10,57$

3. Tính hằng số bền điều kiện của phức Fe^{3+} – EDTA ở pH = 5,0 ; $\lg\beta_{FeY^-} =$
   $= 25,10$; $\lg{}^{*}\beta = -2,17$.

4. Tính hằng số bền điều kiện của phức Zn^{2+} – EDTA ở pH = 10,0, được thiết lập bằng hệ đệm NH_4NO_3 0,200*M* và NH_3.

5. Chuẩn độ 20,00*ml* Ca^{2+} 0,0250*M* bằng EDTA 0,0500*M* ở pH = 12. Tính $[Ca^{2+}]$ tại điểm tương đương.

6. Chuẩn độ 100,00*ml* EDTA 0,0500*M* bằng dung dịch $ZnSO_4$ 0,075*M* ở pH = 10,00. Tính nồng độ Y^{4-} tại điểm tương đương.

7. Vẽ dạng đường chuẩn độ 100,00*ml* dung dịch Ca^{2+} 0,0100*M* bằng dung dịch EDTA 0,0100*M*. Tính pCa sau khi đã thêm lần lượt 50,00*ml* ; 90,00*ml* ; 99,90*ml* ; 100,10*ml* và 105,00*ml* EDTA.

8. Chuẩn độ 100,00*ml* $ZnSO_4$ 0,0100*M* bằng dung dịch EDTA 0,0200*M* ở pH = 9 (NH_3 + NH_4Cl 1,8*M*). Tính bước nhảy chuẩn độ (pZn) ứng với sai số chuẩn độ $q = \pm 0{,}1\%$.

9. Hãy cho biết sự đổi màu của chỉ thị eriocrom đen T theo pH và giải thích.

10. Hãy cho biết sự đổi màu của chỉ thị murexit theo pH và giải thích.

11. Giải thích sự đổi màu khi chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA ở pH = 10 dùng eriocrom đen T làm chỉ thị.

12. Hãy giải thích sự đổi màu của dung dịch khi chuẩn độ EDTA bằng dung dịch $ZnSO_4$ ở pH = 10, dùng eriocrom đen T làm chỉ thị.

13. Giải thích sự đổi màu khi chuẩn độ dung dịch Ca^{2+} bằng EDTA ở pH = 12 dùng murexit làm chỉ thị.

14. Chuẩn độ 100*ml* $CaCl_2$ hết 40,00*ml* EDTA 0,0100*M* để làm đổi màu rõ chỉ thị eriocrom đen T ở pH = 10. Tại thời điểm này có 50% lượng chỉ thị tồn tại ở dạng tự do (không tạo phức). Tính chính xác nồng độ $CaCl_2$ và sai số chuẩn độ.

15. Chuẩn độ 100,00*ml* dung dịch $MgCl_2$ hết 50,00*ml* EDTA 0,0200*M* để làm đổi màu rõ chỉ thị eriocrom đen T ở pH = 10,00. Biết rằng tại điểm dừng chuẩn độ 90% lượng chất chỉ thị tồn tại ở dạng tự do (không tạo phức). Tính chính xác nồng độ $MgCl_2$.

16. Hòa tan 0,1140*g* $CaCO_3$ nguyên chất trong HCl và pha loãng thành 250,00*ml* (dùng bình định mức 250*ml*). Chuẩn độ 25,00*ml* dung dịch thu được hết 40,25*ml* EDTA. Tính

a) Nồng độ *mol* của EDTA ;

b) Độ chuẩn của EDTA theo CaO.

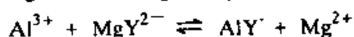
c) Tính độ cứng của một mẫu nước theo số *ppm* Ca^{2+} biết rằng khi chuẩn độ 100,00*ml* nước thì phải dùng hết 6,25*ml* EDTA nói trên.

17. Chuẩn độ 25,00*ml* dung dịch X gồm có Pb^{2+} và Ni^{2+} ở pH = 10,00 phải dùng hết 21,40*ml* EDTA 0,02020*M* (để phản ứng hết với cả hai kim loại).

Mặt khác, lấy 25,00*ml* dung dịch X, thêm KCN dư để che Ni^{2+}. Chuẩn độ hỗn hợp hết 12,05*ml* EDTA cùng nồng độ 0,02020*M*. Tính nồng độ *mol* của Ni^{2+} và Pb^{2+}.

18. Hòa tan 0,6500g một mẫu hợp kim của nhôm. Tách các nguyên tố cản trở, thêm nước đến 250,00*ml*. Lấy 20,00*ml* dung dịch, thêm Na_2MgY dư rồi chuẩn độ dung dịch thu được ở pH = 9 dùng eriocrom đen T làm chỉ thị hết 7,60*ml* EDTA 0,1000*M*.

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng



$$Al^{3+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons AlY^{-} + Mg^{2+}$$

b) Tính hàm lượng % của Al trong hợp kim

$$\lg\beta_{AlY^-} = 16,13 \; ; \; \lg\beta_{MgY^{2-}} = 8,69$$

Chương 8

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

Mặc dầu có vô số phản ứng tạo thành hợp chất ít tan song số phản ứng dùng được trong phân tích chuẩn độ thì hết sức hạn chế. Sở dĩ như vậy là do trong các dung dịch loãng nhiều phản ứng tạo kết tủa xảy ra rất chậm. Đặc biệt ở khu vực gần điểm tương đương khi nồng độ các chất phản ứng rất bé thì tốc độ phản ứng thấp không thể thỏa mãn được yêu cầu của phân tích thể tích. Mặt khác, các phản ứng tạo kết tủa cũng thường kèm theo các quá trình phụ làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng (ví dụ sự hấp phụ, cộng kết, tạo dung dịch rắn...)

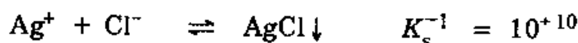
Vì vậy, trong thực tế chỉ dùng được một số phản ứng kết tủa trong phân tích chuẩn độ, trong đó quan trọng nhất là phản ứng kết tủa bằng $AgNO_3$. Do đó trong chương này sẽ xét cơ sở lí thuyết và ứng dụng của phương pháp chuẩn độ kết tủa đo bạc.

§8.1. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ

Xét phép chuẩn độ $V_o ml$ dung dịch NaCl $C_o mol/l$ bằng dung dịch $AgNO_3$ $C\ mol/l$.

Các quá trình xảy ra bao gồm :

– Phản ứng kết tủa :



$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow \qquad K_s^{-1} = 10^{+10}$$

– Phản ứng tạo phức hiđroxo của Ag^+



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \quad {}^*\beta$$

Để cho tiện khi tính đường chuẩn độ ta dùng tích số tan điều kiện

$$K'_s = [Ag^+]' \ [Cl^-]' \quad (8.1)$$

ở đây, $[Ag^+]'$ = nồng độ các dạng tồn tại của ion Ag^+ chưa bị chuẩn độ

$$= [Ag^+] + [AgOH] = [Ag^+] (1 + {}^*\beta h^{-1}) =$$

$$= [Ag^+] \frac{1}{\alpha_{Ag^+}} ;$$

$$[Cl^-]' = [Cl^-]$$

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_{Ag^+}} \quad (8.2)$$

α_{Ag^+} phụ thuộc pH của dung dịch (nếu không có sự tạo phức phụ)

Theo định luật bảo toàn nồng độ ta có :

$$C_{Ag^+} = \frac{CV}{V + V_o} = [Ag^+]' + m_{AgCl} \quad (8.3)$$

$$C_{Cl^-} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} = [Cl^-] + m_{AgCl} \quad (8.4)$$

ở đây, m_{AgCl} là số *mol* AgCl đã kết tủa trong 1 lít dung dịch.

Trừ (8.3) cho (8.4) ta được :

$$[Ag^+]' - [Cl^-] = \frac{CV - C_oV_o}{V + V_o} \quad (8.5)$$

Sau khi tổ hợp (8.5) ta rút ra

$$([Ag^+]' - [Cl^-]) \frac{V + V_o}{C_oV_o} = P - 1 = q$$

Bởi vì $[Cl^-] = \frac{K'_s}{[Ag^+]'}$ nên

$$\left([Ag^+]' - \frac{K'_s}{[Ag^+]'} \right) \frac{V + V_o}{C_oV_o} = P - 1 = q \quad (8.6)$$

Phương trình (8.6) được dùng để tính đường chuẩn độ tại bất kì thời điểm nào.

Ở gần điểm tương đương thì $\frac{V + V_o}{C_oV_o} = \frac{C + C_o}{CC_o}$ nên ta có :

$$\left([Ag^+]' - \frac{K'_s}{[Ag^+]'} \right) \frac{C + C_o}{CC_o} = P - 1 = q \qquad (8.7)$$

Trong bảng (8.1) có ghi kết quả tính đường chuẩn độ dung dịch NaCl 0,100*M* bằng dung dịch $AgNO_3$ cùng nồng độ.

Kết quả trên bảng (8.1) và trên hình vẽ (8.1) cho thấy đường chuẩn độ có dạng tương tự các đường chuẩn độ trong các trường hợp khác (axit – bazơ, tạo phức...).

Bảng 8.1

Chuẩn độ 100,00 *ml* dung dịch NaCl 0,100M bằng $AgNO_3$ 0,100M

$K'_{sAgCl} = 1,00.10^{-10}$; pCl = $-lg[Cl^-]$; pAg' = $-lg[Ag^+]'$

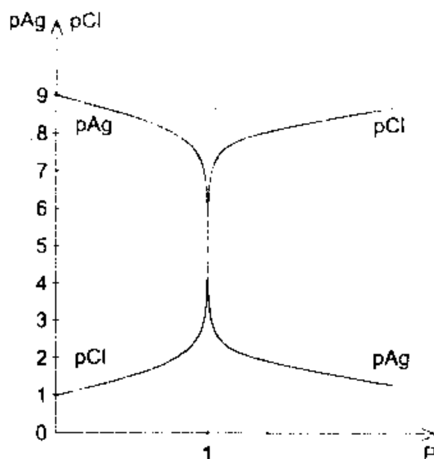
pCl	pAg'	$[Ag^+]$	P	%
1,00	–	–	0	– 100
2,00	8,00	$1,00.10^{-8}$	0,81	– 19
3,00	7,00	$1,00.10^{-7}$	0,9801	– 1,99
4,00	6,00	$1,00.10^{-6}$	0,998	– 0,198
4,50	5,50	$3,16.10^{-6}$	0,9994	– 0,057
5,00	5,00	$1,00.10^{-5}$	1	0
5,50	4,50	$3,16.10^{-5}$	1,0006	+ 0,057
6,00	4,00	$1,00.10^{-4}$	1,002	+ 0,198
7,00	3,00	$1,00.10^{-3}$	1,0202	+ 2,02
8,00	2,00	$1,00.10^{-2}$	1,211	+ 21,1

Ở gần điểm tương đương có xuất hiện bước nhảy chuẩn độ. Trong ví dụ vừa xét, nếu coi sai số chuẩn độ là $q = \pm 0,2\%$ thì bước nhảy chuẩn độ theo pAg là từ 6 – 4 và theo pCl là từ 4 – 6.

Đường chuẩn độ hoàn toàn đối xứng đối với pAg và pCl.

Từ phương trình (8.7) ta cũng thấy bước nhảy chuẩn độ phụ thuộc nồng độ các chất chuẩn độ, phụ thuộc tích số tan. Trong các dung dịch quá loãng và khi muối có độ tan lớn thì phép chuẩn độ không chính xác.

Đối với các phép chuẩn độ tạo thành các hợp chất ít tan thuộc loại (M : 2A, 2M : A) thì đường chuẩn độ không đối xứng qua điểm tương đương.



Hình 8.1. Đường chuẩn độ NaCl 0,1 *M* bằng $AgNO_3$ 0,1 *M*

§8.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM DỪNG CHUẨN ĐỘ TRONG CHUẨN ĐỘ ĐO BẠC

Thường dùng các phương pháp sau :

I – Phương pháp Mohr

K_2CrO_4 được dùng làm chỉ thị để xác định các halogenua bằng $AgNO_3$. Tại điểm dừng chuẩn độ có xuất hiện kết tủa đỏ nâu của Ag_2CrO_4.

Phương pháp này chủ yếu được dùng để chuẩn độ clorua, mặc dầu về nguyên tắc có thể dùng để xác định chính xác cả bromua và clorua.

Độ nhạy của chất chỉ thị phụ thuộc nhiều yếu tố trong đó quan trọng là nồng độ của chất chỉ thị, pH của dung dịch, nhiệt độ.

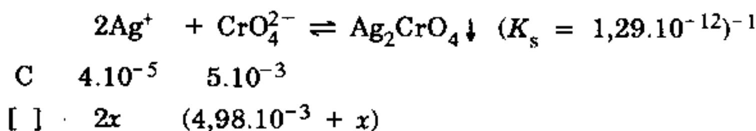
Có thể tính nồng độ ion CrO_4^{2-} để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện đúng điểm tương đương của phép chuẩn độ. Chẳng hạn, trong phép chuẩn độ NaCl khi kết tủa Ag_2CrO_4 bắt đầu xuất hiện ta có :

$$\frac{K_{s\,AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{K_{sAg_2CrO_4}}{C_{CrO_4^{2-}}}} \qquad (8.8)$$

ở đây, $K_{s(AgCl)} = 10^{-10}$; $K_{s(Ag_2CrO_4)} = 1{,}29.10^{-12}$

Tại điểm tương đương $[Cl^-] = 10^{-5}$ nên nồng độ cromat phải có mặt là $\frac{1{,}29 \,.\, 10^{-12} \,.\, 10^{-10}}{10^{-20}} = 1{,}29 \,.\, 10^{-2}\,M$. Tuy vậy, ở nồng độ này màu vàng đậm của ion cromat sẽ cản trở việc nhận ra màu đỏ nâu của Ag_2CrO_4. Thực tế thường dùng dung dịch K_2CrO_4 5.10^{-3} *M* (độ 1 – 2 *ml* K_2CrO_4 5% đối với 100 *ml* hỗn hợp chuẩn độ).

Với nồng độ này của CrO_4^{2-} thì độ nhạy của ion Ag^+ cần để xuất hiện màu đỏ nâu rõ của kết tủa Ag_2CrO_4 là $(3 - 4).10^{-5}$ *mol/l*. Trong điều kiện này :



$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4\downarrow \quad (K_s = 1{,}29.10^{-12})^{-1}$$

C $\quad 4.10^{-5} \quad 5.10^{-3}$

[ ] $\quad 2x \quad (4{,}98.10^{-3} + x)$

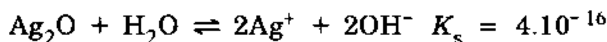
và $\quad 2x = [Ag^+] = 1{,}6.10^{-5}\ M$

Nếu không tính đến lượng Ag^+ đã đi vào kết tủa Ag_2CrO_4 thì sai số mắc phải ở đây khi chuẩn độ dung dịch Cl^- 0,1*M* bằng Ag^+ 0,1*M* là :

$$q = \left(1{,}6 \,.\, 10^{-5} - \frac{10^{-10}}{1{,}6 \,.\, 10^{-5}}\right) \frac{0{,}2}{0{,}01} = 0{,}02\%$$

còn khi chuẩn độ dung dịch có nồng độ 0,01M thì sai số là 0,20%.

Độ chính xác chuẩn độ phụ thuộc pH của dung dịch. Khi tăng pH quá cao thì có nguy cơ xuất hiện kết tủa bạc oxit. Từ cân bằng tan của bạc oxit.



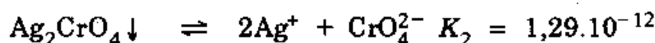
$$Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^- \quad K_s = 4.10^{-16}$$

ta thấy ở điều kiện xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4 ($C_{Ag^+} = 4.10^{-5}$) thì kết tủa Ag_2O sẽ cùng xuất hiện nếu

$$[OH^-] \geqslant \sqrt{\frac{4 . 10^{-16}}{(4 . 10^{-5})^2}} = 5 . 10^{-4}$$

ứng với pH $\geqslant$ 10,7.

Ở pH thấp thì độ nhạy của chỉ thị giảm vì độ tan của Ag_2CrO_4 tăng. Thực tế trong môi trường axit yếu :



$$Ag_2CrO_4\downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \quad K_2 = 1,29.10^{-12}$$



$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad K_a^{-1} = (3,16.10^{-7})^{-1}$$

Độ tan của Ag_2CrO_4 $\quad S = \dfrac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-]$

$$[CrO_4^{2-}] = S\alpha_{CrO_4^{2-}} \left(\alpha_{CrO_4^{2-}} = \frac{K_a}{K_a + h}\right) \qquad (8.9)$$

$[CrO_4^{2-}] = \dfrac{K_s}{[Ag^+]^2} = \dfrac{K_s}{4S^2}$ nên ta rút ra :

$$S^3 = \frac{K_s}{4\alpha}$$

và

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} . \frac{K_a + h}{K_a}} \qquad (8.10)$$

Chú ý rằng trong dung dịch bão hòa trong nước của Ag_2CrO_4 thì $S_o \approx \sqrt[3]{\dfrac{K_s}{4}}$ nên ta có độ tan của Ag_2CrO_4 trong môi trường

axit yếu S_h liên hệ với độ tan của muối này trong nước bằng hệ thức :

$$\frac{S_h}{S_o} = \left(\frac{K_a + h}{K_a}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (8.11)$$

Nếu trong môi trường axit yếu độ tan của Ag_2CrO_4 tăng 1% so với độ tan trong nước thì

$$\frac{S_h}{S_o} = \left[\frac{K_a + h}{K_a}\right]^{\frac{1}{3}} = \frac{101}{100} = 1,01$$

Từ đây ta suy ra $h = 9,58.10^{-9}$ và pH = 8,02.

Do đó, trong thực tế để bảo đảm độ chính xác cần thiết nên tiến hành chuẩn độ dùng K_2CrO_4 làm chỉ thị trong khu vực pH từ 8 đến 10, mặc dầu Kolthoff và Stenger đề nghị có thể chuẩn độ trong khu vực pH từ 6,3 – 10,5.

Nếu dung dịch có môi trường axit thì phải trung hòa bằng $NaHCO_3$ hoặc borax. Nếu trong dung dịch có ion NH_4^+ thì phải chuẩn độ ở pH = 6,5 – 7,2 vì ở pH cao quá 7,2 có sự hình thành rõ rệt NH_3 làm tan một phần kết tủa Ag_2CrO_4 và gây sai số.

Độ nhạy của chất chỉ thị giảm khi tăng nhiệt độ do độ tan của Ag_2CrO_4 tăng. Các số liệu sau đây cho thấy sự phụ thuộc giữa nhiệt độ và độ nhạy của chất chỉ thị tính theo nồng độ *mol* của ion Ag^+ phải có trong 100*ml* nước chứa 2*ml* K_2CrO_4 5% để bắt đầu xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4.

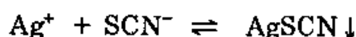
Nhiệt độ, °C	*Độ nhạy tính theo nồng độ mol của Ag^+*
20	3.10^{-5}
40	4.10^{-5}
60	9.10^{-5}
70	15.10^{-5}
80	19.10^{-5}

Rõ ràng là để thu được độ chính xác cần thiết phải chuẩn độ ở nhiệt độ thấp.

Phương pháp Mohr có thể cho phép chuẩn độ dung dịch NaCl đến nồng độ 0,001*M* với độ chính xác 1% nếu tiến hành hiệu chính cẩn thận lượng Ag^+ dư. Theo Smith khi chuẩn độ I^- thì kết quả thu được không tốt, có lẽ tại điểm tương đương có sự hình thành dung dịch rắn giữa Ag_2CrO_4 và AgI.

II – Phương pháp Volhard

Phương pháp Volhard dựa vào phản ứng chuẩn độ ion Ag^+ bằng ion thioxianat SCN^- dùng ion Fe^{3+} làm chỉ thị :



$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow$$

Tại điểm cuối chuẩn độ có sự xuất hiện màu đỏ của ion phức $FeSCN^{2+}$.

Phương pháp này được dùng để chuẩn độ trực tiếp thioxianat bằng $AgNO_3$, hoặc chuẩn độ các halogenua bằng cách cho dư $AgNO_3$ rồi chuẩn độ $AgNO_3$ dư bằng thioxianat. Phương pháp có ưu điểm là có thể chuẩn độ trong môi trường axit, điều không thể thực hiện đối với phương pháp Mohr.

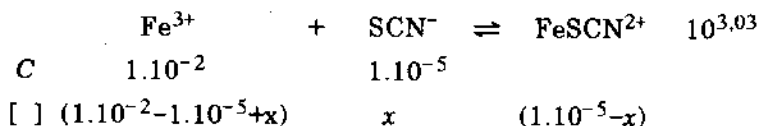
Chất chỉ thị thường dùng là dung dịch bão hòa phèn sắt (III) $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$, tương ứng với nồng độ 1*mol/l*. Khi chuẩn độ thường dùng 1 – 2*ml* phèn sắt (III) trên 100 *ml* hỗn hợp chuẩn độ. Ở đây :

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{1 . 1}{100} = 1 . 10^{-2} \ mol/l$$

và để sự xuất hiện màu rõ phải thêm 0,1*ml* dung dịch SCN^- 0,01*M*, ứng với :

$$C_{SCN^-} = \frac{0,1 . 0,01}{100} = 1 . 10^{-5} \ mol/l$$

Kết quả tính theo phương trình phản ứng tạo phức giữa Fe^{3+} và SCN^-



	Fe^{3+}	+	SCN^-	$\rightleftharpoons$	$FeSCN^{2+}$	$10^{3,03}$
C	1.10^{-2}		1.10^{-5}			
[ ]	$(1.10^{-2}-1.10^{-5}+x)$		x		$(1.10^{-5}-x)$	

$$\frac{(1.10^{-5} - x)}{x(10^{-2} + x)} = 10^{3,03} \rightarrow x \approx 8,5.10^{-7}$$

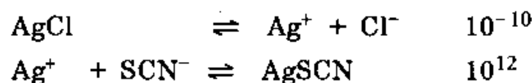
Vậy điều kiện để có phản ứng màu xuất hiện là :

$$[FeSCN^{2+}] \geq 9.10^{-6} \text{ và } [SCN^-] \geq 9.10^{-7}$$

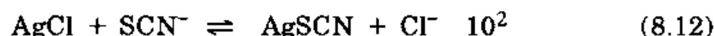
Cần lưu ý đến các yếu tố ảnh hưởng đến độ chính xác chuẩn độ :

1. Khi chuẩn độ Ag^+ bằng SCN^- thì trước điểm tương đương kết tủa hấp phụ $AgNO_3$ (AgSCN, Ag^+ : NO_3^-) nên màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ sẽ xuất hiện trước điểm tương đương. Để tránh sai số cần lắc mạnh dung dịch khi chuẩn độ để chóng đạt cân bằng.

2. Khi chuẩn độ ion Cl^- người ta thêm $AgNO_3$ dư để kết tủa hết ion Cl^- dưới dạng AgCl. Sau đó chuẩn độ ion Ag^+ dư bằng SCN^-. Khi kết thúc chuẩn độ thì lượng dư SCN^- tác dụng với ion Fe^{3+} cho màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$. Tuy vậy, do độ tan của AgCl lớn hơn độ tan của AgSCN nên tại điểm cuối chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng giữa AgCl và SCN^-



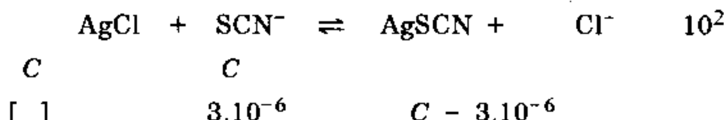
$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad 10^{-10}$$
$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \quad 10^{12}$$



$$AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Cl^- \quad 10^{2} \qquad (8.12)$$

và do đó muốn làm xuất hiện màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ thì phải thêm một lượng thuốc thử SCN^- lớn hơn lượng cần thiết. Điều này gây ra sai số chuẩn độ.

Chẳng hạn, từ phương trình phản ứng (8.12) ta có thể tính được nồng độ SCN^- phải thêm vào để bảo đảm sự xuất hiện màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ trong điều kiện chuẩn độ đã cho, ví dụ $[SCN^-] = 3.10^{-6}$ *M*.



	AgCl	+	SCN^-	⇌	AgSCN +	Cl^-	10^2
C			*C*				
[ ]			3.10^{-6}			$C - 3.10^{-6}$	

Từ $\dfrac{C - 3.10^{-6}}{3.10^{-6}} = 10^2$ suy ra $C = 3{,}0.10^{-4}\ M$

Nếu dùng dung dịch chuẩn SCN^- 0,100*M* thì thể tích dung dịch SCN^- phải cho dư sau điểm tương đương vào 100 *ml* hỗn hợp chuẩn độ là :

$$v = \frac{3{,}0.10^{-4}.100}{0{,}1} = 0{,}3\,ml$$

vượt quá xa sai số đọc trên buret.

Để tránh sai số người ta tiến hành bằng nhiều cách khác nhau :

– Lọc kết tủa AgCl sau khi đun sôi huyền phù trong vài phút nhằm đông tụ keo AgCl và giải hấp hết ion Ag^+, hoặc thêm KNO_3 làm chất đông tụ keo và đun sôi 3 phút trước khi lọc.

– Thêm một dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước, ví dụ nitrobenzen, vào hỗn hợp trước khi chuẩn độ Ag^+ dư bằng SCN^- nhằm ngăn chặn tác dụng của AgCl với SCN^-.

– Tăng nồng độ Fe^{3+}. Thực tế tại điểm cuối của phép chuẩn độ ta phải có hệ thức :

$$[Ag^+] = [Cl^-] + [SCN^-] + [FeSCN^{2+}] \qquad (8.13)$$

Thay $[SCN^-] = 10^{-2}[Cl^-]$ (theo 8.12) ; $[Ag^+] = \dfrac{1{,}0.10^{-10}}{[Cl^-]}$; $[FeSCN^{2+}] = 9.10^{-6}$ (điều kiện xuất hiện màu) vào (8.13) và sau khi tổ hợp ta có :

$$[Cl^-]^2\,(1 + 10^{-2}) + 9.10^{-6}\,[Cl^-] - 1{,}0.10^{-10} = 0$$

Kết quả tính cho $[Cl^-] = 6{,}5.10^{-6}$ và $[SCN^-] = 6{,}5.10^{-8}$

Ta có thể tính nồng độ ban đầu của Fe^{3+} phải có trong dung dịch để bảo đảm sự xuất hiện màu đúng tại điểm tương đương.



$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^- \qquad K = 10^{-3,03}$$

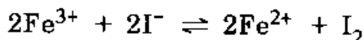
$$[\ ] \quad 9.10^{-6} \qquad C \qquad 6,5.10^{-8}$$

$$C_{Fe^{3+}} = 10^{-3,03}.9.10^{-6}\frac{1}{6,5.10^{-8}} = 0,13M$$

Thực nghiệm cho thấy có thể dùng Fe^{3+} 0,2*M* làm chỉ thị để chuẩn độ đến sai số 0,1%.

Có thể chuẩn độ trực tiếp ion Cl^- bằng cách cho vào dung dịch chuẩn độ một lượng muối sắt (III) sao cho nồng độ $C_{Fe^{3+}} \approx 0,2M$ rồi thêm một lượng nhỏ SCN^- và chuẩn độ bằng $AgNO_3$ đến khi mất màu đỏ. Khi tính kết quả phải hiệu chỉnh lượng Ag^+ đã thêm dư.

3. Khi chuẩn độ ion I^- theo phương pháp Volhard thì phải cho $AgNO_3$ dư trước khi thêm Fe^{3+} làm chỉ thị vì nếu không thì Fe^{3+} sẽ oxi hóa ion iođua



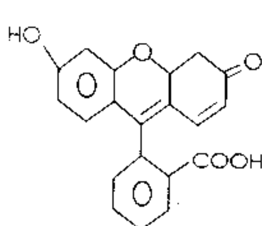
$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$$

4. Việc chuẩn độ phải thực hiện trong môi trường axit để tránh sự tạo phức hiđroxo của Fe^{3+}. Nồng độ axit (thường dùng HNO_3) không được bé hơn 0,3*M*.

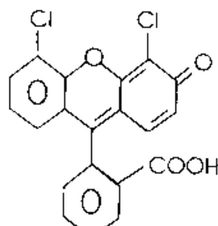
III – Phương pháp Fajans

Fajans và các cộng tác viên của ông đã đưa ra một loại chất chỉ thị kết tủa dựa trên sự biến đổi màu của chất chỉ thị khi bị hấp phụ vào bề mặt kết tủa tích điện. Chẳng hạn, khi thêm fluoretxein vào dung dịch $AgNO_3$ thì không có sự thay đổi màu sắc. Nhưng khi thêm vào đấy 1 giọt NaCl thì trên bề mặt kết tủa AgCl xuất hiện màu hồng. Tương tự như vậy rozamin 6G bị hấp phụ trên bề mặt kết tủa AgBr tích điện âm. Chú ý rằng sự đổi màu xảy ra trên bề mặt kết tủa chứ không phải trong dung dịch.

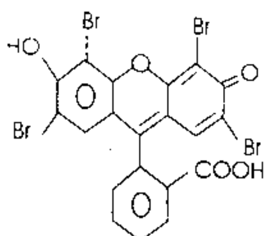
Các chất chỉ thị hấp phụ thường dùng là fluoretxein và các dẫn xuất của nó : điclofluoretxein ; tetrabromfluoretxein (eozin), erythrosin (tetraiođofluoretxein).



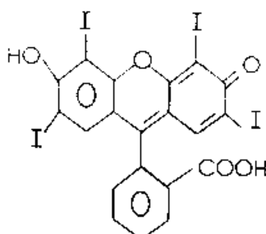
fluoretxein(Hfl)



điclofluoretxein(HflCl)



Eozin(HFlBr)



erythrosin(HFlI)

Các chất chỉ thị hấp phụ là những axit yếu.

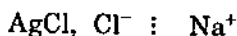
Trong dung dịch có cân bằng :



$$HflX \rightleftharpoons H^+ + Xfl^-$$

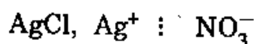
Khi chuẩn độ NaCl bằng $AgNO_3$ thì tại điểm cuối chuẩn độ có sự thay đổi điện tích của kết tủa.

Trước điểm tương đương kết tủa tích điện âm do có dư Cl^- :



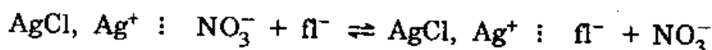
$$AgCl,\ Cl^- \ \vdots\ \ Na^+$$

Sau điểm tương đương kết tủa tích điện dương do có dư Ag^+ :



$$AgCl,\ Ag^+ \ \vdots\ \ NO_3^-$$

Trước điểm tương đương chất chỉ thị fluoretxein không bị hấp phụ vào kết tủa, ngược lại sau điểm tương đương khi có dư Ag^+ thì có cân bằng trao đổi ion đối :



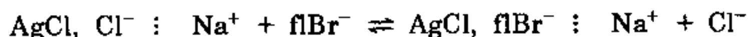
$$AgCl,\ Ag^+ \ \vdots\ \ NO_3^- + fl^- \rightleftharpoons AgCl,\ Ag^+ \ \vdots\ \ fl^- + NO_3^-$$

và anion fluoretxein fl^- bị hấp phụ vào bề mặt kết tủa, bị phân cực và biến dạng dưới tác dụng của ion tạo thế Ag^+ dẫn tới sự thay đổi màu sắc từ vàng xanh sang hồng.

Độ chính xác của phép chuẩn độ với chất chỉ thị hấp phụ, phụ thuộc các yếu tố sau :

1. Tính hấp phụ chọn lọc của chất chỉ thị

Trường hợp lí tưởng nhất là chất chỉ thị phải đổi màu ngay sau điểm tương đương khi điện tích kết tủa vừa đổi dấu. Nhưng điều này còn tùy thuộc vào quan hệ giữa lực hấp phụ của anion chất màu và anion lưới. Sự hấp phụ không chỉ phụ thuộc vào tương tác tĩnh điện mà còn phụ thuộc vào tính chất phân cực của các chất, vì vậy anion chất màu rất có thể hấp phụ chạy đua với anion lưới. Chẳng hạn, eozin có thể đẩy ion Cl^- và chiếm vị trí ion tạo thế



$$AgCl, Cl^- \vdots\ Na^+ + flBr^- \rightleftharpoons AgCl, flBr^- \vdots\ Na^+ + Cl^-$$

do đó sự đổi màu lại xảy ra trước điểm tương đương.

2. Ảnh hưởng của pH

Chất màu bị hấp phụ chủ yếu ở dạng anion, mà nồng độ của nó phụ thuộc pH, vì vậy khi chuẩn độ phải duy trì pH thích hợp sao cho nồng độ anion màu đủ lớn để bảo đảm cân bằng hấp phụ và sự đổi màu rõ.

Fluoretxein là axit rất yếu ($K_a = 10^{-7}$), do đó không thể chuẩn độ ở pH < 7, vì khi ấy chất chỉ thị tồn tại chủ yếu ở dạng không phân li và khả năng hấp phụ bị hạn chế. Mặt khác, cũng cần lưu ý là dạng axit của fluoretxein ít tan trong nước. Điclofluoretxein là axit mạnh hơn ($K_a = 10^{-4}$), mặt khác khả năng hấp phụ của anion này mạnh hơn nên có thể chuẩn độ ở pH thấp.

Trong bảng 8.2 có ghi phạm vi ứng dụng của một số chất chỉ thị thuộc dãy fluoretxein.

Bảng 8.2

Tính chất và phạm vi ứng dụng của một số chất chỉ thị thuộc dãy fluoretxein

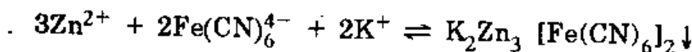
Chất chỉ thị	Ion cần chuẩn độ	Chất chuẩn	pH	Biến đổi màu	Nồng độ thấp nhất có thể chuẩn độ *mol/l*
Fluoretxein	Cl^- (Br^-, I^-)	Ag^+	7–10	vàng lục → đỏ hồng	5.10^{-3}
Diclofluoretxein	Cl^- (Br^-, I^-)	Ag^+	4–10	vàng lục → đỏ	5.10^{-4}
Eozin	Br^-, I^- SCN^-	Ag^+	2–10	hồng thẫm → đỏ	5.10^{-4}

3. *Tính chất bề mặt của kết tủa*

Sự hấp phụ phụ thuộc nhiều vào bề mặt tướng rắn. Nếu kết tủa bị đông tụ khi chuẩn độ thì chất chỉ thị hấp phụ sẽ kém tác dụng. Cần tránh sự có mặt của các ion kim loại đa hóa trị (như Al^{3+}, Fe^{3+}) có tác dụng làm đông tụ mạnh kết tủa. Để tránh đông tụ có thể cho vào hỗn hợp chuẩn độ một chất keo bảo vệ, ví dụ khi chuẩn độ Cl^- có thể cho dextrin, gelatin. Không được chuẩn độ các dung dịch đặc quá vì sự đông tụ sẽ xảy ra dễ hơn (nồng độ chuẩn độ không được quá 0,025*M*). Ngoài các chất chỉ thị anion, người ta cũng dùng cả các chất chỉ thị cation như metyl tím, rozamin 6G, metyl vàng v.v...

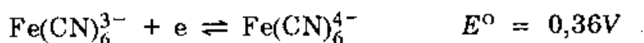
§8.3. CÁC PHÉP CHUẨN ĐỘ KHÁC

Khi thuốc thử làm kết tủa có tính chất oxi hóa – khử thì có thể dùng chất chỉ thị oxi hóa – khử để xác định điểm cuối chuẩn độ. Chẳng hạn, khi xác định Zn^{2+}, Pb^{2+} bằng kali feroxianua



$$3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^+ \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

thì có thể dùng điphenylamin làm chỉ thị kèm thêm một lượng ít kali ferixianua. Ở đây cặp ferixianua – feroxianua quyết định thế của hệ :



$$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E^o = 0,36V$$

$$E = E^o + 0,059\lg\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

Trước điểm tương đương nồng độ của feroxianua thấp, thế của hệ lớn, điphenylamin tồn tại dưới dạng oxi hóa có màu xanh. Sau điểm tương đương khi có dư feroxianua thế của hệ giảm và điphenylamin chuyển sang dạng khử không màu.

Một số thuốc thử làm kết tủa khác có tính chất axit–bazơ. Lượng dư của chúng sẽ làm thay đổi pH của dung dịch, vì vậy có thể dùng chất chỉ thị axit–bazơ để xác định điểm cuối chuẩn độ.

Ví dụ, khi xác định nồng độ Mg^{2+}, Ca^{2+} có trong nước có thể dùng thuốc thử natri panmitat là một bazơ yếu. Trước điểm tương đương pH < 8. Sau điểm tương đương khi có dư ion panmitat thì pH > 10. Vì vậy có thể dùng phenolphtalein để xác định điểm cuối chuẩn độ.

§8.4. THỰC HÀNH VỀ CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

I – Xác định nồng độ ion Cl^- theo phương pháp đo bạc

1. Phương pháp Mohr

Cân chính xác cỡ 0,1*g* muối natri clorua, hòa tan trong bình định mức 250*ml* và thêm nước đến vạch. Dùng pipet hút 25,00*ml* dung dịch phân tích cho vào bình chuẩn độ, thêm 1*ml* dung dịch chỉ thị K_2CrO_4 5% rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0100*M* đến khi chuyển từ màu vàng của dung dịch sang màu đỏ gạch của huyền phù.

Ghi số *ml* $AgNO_3$ đã dùng. Lặp lại thí nghiệm 3 lần, lấy trung bình các kết quả thu được. Tính hàm lượng % của clo trong muối.

2. Phương pháp Volhard

a) Xác định nồng độ dung dịch NH_4SCN chuẩn (C cỡ 0,0100M)

Dùng pipet lấy 10,00*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,0100*M* vào bình chuẩn độ, thêm 5*ml* HNO_3 6*M*, 1*ml* phèn sắt (III) và thêm nước đến 50*ml* rồi chuẩn độ bằng dung dịch NH_4SCN đến xuất hiện màu hồng nhạt. Ghi thể tích NH_4SCN đã dùng và tính nồng độ dung dịch NH_4SCN chuẩn. Lặp lại thí nghiệm 3 lần, lấy trung bình các kết quả thu được.

b) Dùng pipet lấy 20,00*ml* dung dịch muối clorua vào bình chuẩn độ, thêm 5*ml* HNO_3 6*M*, thêm tiếp 25,00*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,0100*M*. Thêm tiếp 3*ml* dung dịch nitrobenzen và 1*ml* phèn Fe(III) rồi lắc kĩ cho tới khi đông tụ kết tủa. Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch NH_4SCN chuẩn đến xuất hiện màu hồng nhạt không mất khi lắc trong 5 phút. Ghi thể tích NH_4SCN đã dùng. Tính hàm lượng % của Cl trong mẫu.

c) Lặp lại thí nghiệm đã làm nhưng không cho nitrobenzen và phèn sắt (III) mà thay bằng 5*ml* $Fe(NO_3)_3$ 2*M*. So sánh với các kết quả thu được trong thí nghiệm b).

d) Hút 20,00*ml* dung dịch phân tích NaCl vào bình chuẩn độ, thêm 15*ml* HNO_3 6*M*, 10*ml* $Fe(NO_3)_3$ 2*M* và 1*ml* dung dịch NH_4SCN chuẩn. Chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0100 *M* khi khuấy trộn mạnh đến khi mất màu đỏ của phức thioxianat Fe(III). Ghi thể tích $AgNO_3$ đã dùng rồi trừ đi *vml* (dùng để chuẩn độ 1*ml* NH_4SCN chuẩn). Tính hàm lượng % của Cl trong mẫu. So sánh kết quả thu được với kết quả trong hai thí nghiệm b) và c).

3. Phương pháp Fajans

Hút 25,00*ml* dung dịch phân tích NaCl vào bình chuẩn độ. Thêm 5–10 giọt chỉ thị fluoretxein 0,1% trong rượu 70% rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0100*M*, lắc đều, khi gần kết thúc chuẩn độ (cách độ 1*ml* trước khi đạt đến điểm tương đương) thì thêm từng giọt dung dịch $AgNO_3$, lắc rất mạnh cho tới khi kết tủa chuyển từ màu trắng sang màu hồng. Ghi thể tích $AgNO_3$ đã dùng. Tính hàm lượng % của Cl trong mẫu. So sánh với các kết quả đã thu được trong các thí nghiệm ở trên.

II – Định lượng NaBr

Có thể sử dụng cả 3 phương pháp Mohr, Volhard và Fajans.

1. Phương pháp Fajans

Phương pháp Fajans cho kết quả rất tốt khi dùng eozin làm chỉ thị. Có thể chuẩn độ cả các dung dịch rất loãng.

Hút 25,00*ml* dung dịch NaBr (*C* cỡ 0,01*M*) vào bình chuẩn độ. Thêm 1–3 giọt dung dịch muối natri của eozin 0,5%. Chuẩn độ khi lắc mạnh bằng $AgNO_3$ 0,0100*M* cho đến khi kết tủa đổi màu từ trắng sang hồng đậm.

2. Phương pháp Volhard

Phương pháp Volhard cho kết quả tốt vì AgBr không phản ứng rõ với SCN^-. Hút 25,00*ml* dung dịch NaBr (*C* cỡ 0,01*M* vào bình chuẩn độ thêm 2*ml* phèn sắt (III), 20*ml* HNO_3 4*M* ; 0,200*ml* dung dịch NH_4SCN nồng độ cỡ 0,10*M*. Chuẩn độ bằng $AgNO_3$ 0,01000*M* cho đến mất màu đỏ gạch. Làm thí nghiệm đối chứng, trong cùng điều kiện (khi thay NaBr bằng nước cất). Ghi thể tích $AgNO_3$ đã dùng và trừ đi thể tích dung dịch chuẩn $AgNO_3$ đã dùng trong thí nghiệm đối chứng.

III – Định lượng iodua

Phương pháp Mohr không cho kết quả chính xác. Phương pháp Fajans cho kết quả tốt với các chất chỉ thị hấp phụ fluoretxein, điclofluoretxein và eozin. Tốt nhất là eozin, vì cho kết quả khá tốt ngay cả khi chuẩn độ các dung dịch rất loãng. Phương pháp Volhard cho kết quả rất tốt. Nhưng chỉ được cho phèn sắt (III) sau khi đã làm kết tủa I^- bằng $AgNO_3$ (tránh bị oxi hóa bởi Fe^{3+}).

IV – Hóa chất dùng cho chuẩn độ kết tủa

1. NaCl (rắn) hoặc dung dịch 0,01*M*
2. NaBr 0,01*M*
3. NaI 0,01*M*
4. NH_4SCN 0,0100*M*

5. $AgNO_3$ 0,0100*M*

6. K_2CrO_4 5%

7. Phèn sắt III : dung dịch bão hòa phèn sắt (III) amoni

8. HNO_3 6*M*

9. $Fe(NO_3)_3$ 2*M*

10. dung dịch fluoretxein 0,1% trong rượu 70%

11. dung dịch muối natri của eozin 0,5%.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Chuẩn độ 50,00 *ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,0200*M* bằng dung dịch NaCl 0,0400*M*. Tính pAg và pCl khi đã thêm a) 24,00 *ml* ; b) 24,98 *ml* ; c) 25,02 *ml* và 26,00 *ml* NaCl. Vẽ dạng đường chuẩn độ.

2. Chuẩn độ 100,00 *ml* KI 0,00500*M* bằng $AgNO_3$ 0,0100*M*. Tính pAg, pI sau khi đã thêm a) 45,00*ml* ; b) 49,95*ml* ; c) 50,03*ml* và 55,00*ml* $AgNO_3$. Vẽ dạng đường chuẩn độ.

3. Tính bước nhảy pAg và pBr khi chuẩn độ dung dịch NaBr 0,01000*M* bằng $AgNO_3$ 0,01500*M* nếu sai số $q = \pm 0,1\%$.

4. Chuẩn độ 100,00 *ml* NaBr bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0100*M*. Sau khi thêm 50,00 *ml* $AgNO_3$ thì sai số mắc phải là +0,3%. Tính nồng độ NaBr.

5. Chuẩn độ 50,00 *ml* NaCl 0,0100*M* bằng $AgNO_3$ 0,0200*M* dùng K_2CrO_4 $5.10^{-3}M$ làm chỉ thị. Tính sai số chuẩn độ nếu chuẩn độ đến vừa xuất hiện màu nâu gạch (coi lượng kết tủa Ag_2CrO_4 là không đáng kể).

6. Tính nồng độ ion CrO_4^{2-} phải có trong dung dịch NaBr để khi chuẩn độ bằng $AgNO_3$ thì kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện đúng điểm tương đương.

Nếu dùng K_2CrO_4 $2,0.10^{-3}M$ làm chỉ thị trong phép chuẩn độ KBr 0,0100*M* bằng $AgNO_3$ 0,0200*M* thì sai số chuẩn độ là bao nhiêu ? (coi lượng Ag_2CrO_4 xuất hiện không đáng kể). Coi pH của dung dịch được giữ bằng 9,00.

7. Chuẩn độ 100,00 *ml* KSCN dùng K_2CrO_4 $3.10^{-3}M$ làm chất chỉ thị hết 50,00 *ml* $AgNO_3$ 0,07500*M*. Tính nồng độ KSCN và sai số chuẩn độ (bắt đầu có kết tủa Ag_2CrO_4).

8. Nêu những nguồn gốc sai số khi chuẩn độ ion Cl^- theo phương pháp Mhor.

9. Nêu những nguồn gốc sai số khi chuẩn độ ion Cl^- theo phương pháp Volhard.

10. Nguyên tắc của phép chuẩn độ các halogenua theo phương pháp Fajans. Vì sao độ chính xác chuẩn độ phụ thuộc pH ?

11. Vẽ dạng đường chuẩn độ hỗn hợp Cl^-, Br^- và I^- bằng $AgNO_3$.

12. Giải thích vì sao dùng nitrobenzen có thể làm giảm sai số khi định lượng Cl^- theo phương pháp Volhard.

13. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau :

a) $AgCl\downarrow + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow + Cl^-$

b) $AgBr\downarrow + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow + Br^-$

c) $AgI\downarrow + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow + I^-$

Các phản ứng này ảnh hưởng như thế nào tới phép chuẩn độ từng halogenua theo phương pháp Volhard ?

14. Pha chế dung dịch $AgNO_3$ tiêu chuẩn bằng cách cân 1,768 *gam* $AgNO_3$, hòa tan vào nước và pha loãng thành 250,00 *ml*.

Tính độ chuẩn của $AgNO_3$ theo : a) Cl^- ; b) Br^- ; c) CaI_2 ; d) NH_4SCN.

15. Tính nồng độ *mol* của dung dịch $AgNO_3$ và độ lệch chuẩn (trong bài tập 14) Biết rằng độ lệch chuẩn khi cân là 0,0002 *gam* và khi đo thể tích là 0,2 *ml*.

16. Cho NaCl dư vào 25,00 *ml* $AgNO_3$. Lọc kết tủa, làm khô, cân được 0,4306 *g*. Mặt khác, nếu chuẩn độ 50,00 *ml* $AgNO_3$ trên thì hết 32,58 *ml* NH_4SCN.

Tính nồng độ *mol* của $AgNO_3$ và NH_4SCN.

17. Chuẩn độ dung dịch chứa 0,3074 *g* hỗn hợp gồm có NaCl và NaBr trong đó NaCl chiếm 80% bằng $AgNO_3$ 0,1005 *M*. Tính số *ml* $AgNO_3$ phải dùng.

18. Hòa tan 1,988 *gam* hỗn hợp gồm KBr và KI vào nước và pha loãng thành 500,00 *ml* (dung dịch A). Chuẩn độ 25,00 *ml* dung dịch A theo phương pháp Fajans thì hết 11,52 *ml* $AgNO_3$ 0,0568 *M*.

Mặt khác, lấy 50,00 *ml* dung dịch A, chế hóa với chất oxi hóa để oxi hóa I^- thành I_2 và sau đó tách I_2 bằng phương pháp chiết. Chuẩn độ dung dịch còn lại hết 7,10 *ml* $AgNO_3$ 0,0568 *M*. Tính %KBr và KI có trong hỗn hợp.

19. Một hỗn hợp X chỉ chứa NaCl và KCl. Hòa tan 0,1225 *gam* X vào nước rồi chuẩn độ bằng $AgNO_3$ theo phương pháp Mohr hết 15,62 *ml* $AgNO_3$ 0,1170 *M*. Tính % khối lượng của mỗi muối trong hỗn hợp.

20. Hòa tan 1,000 *g* một mẫu phân bón photphat vào nước. Thêm 20,00 *ml* $AgNO_3$ 0,2000 *M* để làm kết tủa photphat dưới dạng Ag_3PO_4. Chuẩn độ Ag^+ dư hết 8,00 *ml* KSCN 0,1200 *M*. Tính % P_2O_5 trong mẫu phân bón.

Chương 9

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HÓA - KHỬ

§9.1. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ OXI HÓA – KHỬ

Để mô tả quá trình xẩy ra khi chuẩn độ ta dùng đường chuẩn độ biểu diễn sự phụ thuộc giữa thế với thể tích thuốc thử đã dùng *(E–V)* hoặc với tỉ số *mol* của các chất tham gia phản ứng chuẩn độ *(E–P)*.

Khi cho một thể tích xác định dung dịch chuẩn của chất oxi hóa hoặc khử vào dung dịch cần chuẩn độ (chứa chất khử hoặc oxi hóa) thì xẩy ra phản ứng oxi hóa – khử. Phản ứng này làm thay đổi nồng độ của các chất phản ứng sao cho khi cân bằng, thế oxi hóa của hai cặp oxi hóa – khử trở nên bằng nhau tại mọi điểm của đường cong. Về nguyên tắc, để tính thế tại các thời điểm chuẩn độ có thể sử dụng phương trình Nernst áp dụng cho các hệ oxi hóa – khử bất kì tham gia trong phản ứng chuẩn độ. Tuy vậy, trước điểm tương đương nồng độ chất phân tích còn dư so với nồng độ thuốc thử, vì vậy cặp oxi hóa – khử ứng với thuốc thử không phải là cặp điện hoạt và cần tính thế oxi hóa – khử của hệ theo cặp ứng với chất phân tích. Sau điểm tương đương nồng độ chất phân tích là vô cùng bé, vì vậy cặp oxi hóa – khử ứng với chất này không phải là cặp điện hoạt, do đó phải tính thế của hệ theo cặp ứng với thuốc thử.

Tại điểm tương đương, thế được tính dựa vào việc tổ hợp các biểu thức tính thế cho cả hai cặp oxi hóa – khử ứng với chất phân tích và thuốc thử. Giá trị này là giá trị lí thuyết, bởi vì ở thời điểm này, cả hai cặp đều là không điện hoạt và thế ở đây là thế "hỗn hợp".

Để tính thế phải dựa vào phương trình Nernst áp dụng cho các nửa phản ứng oxi hóa – khử. Có thể dùng thế điện cực tiêu chuẩn E^{o}, thế phụ thuộc hoạt độ các chất. Có thể dùng thế tiêu chuẩn điều kiện (thế tiêu chuẩn thực) $E^{o\prime}$, thế phụ thuộc nồng độ cân bằng. Có thể dùng thế điều kiện (thế thực) E', thế phụ thuộc tổng nồng độ cân bằng các dạng tồn tại của từng chất oxi hóa, khử (bao gồm ion, phức hiđroxo, phức phụ v.v...).

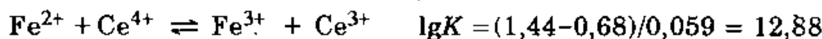
I – Trường hợp khi số electron trao đổi trong các nửa phản ứng oxi hóa và khử là bằng nhau

Ta hãy xét trường hợp đơn giản khi chuẩn độ $V_o ml$ dung dịch sắt (II) sunfat $FeSO_4$ C_oM bằng dung dịch xeri sunfat $Ce(SO_4)_2$ C M trong H_2SO_4 1M. Để cho tiện ở đây ta dùng đại lượng thế điều kiện E' thay cho thế tiêu chuẩn E^{o}.

$$E'_{Fe(III)/Fe(II)} = 0,68V \text{ và}$$

$$E'_{Ce(IV)/Ce(III)} = 1,44V \text{ (ở } 25^oC)$$

Phản ứng chuẩn độ diễn ra :



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad \lg K = (1,44-0,68)/0,059 = 12,88$$

Trước điểm tương đương : dung dịch có Fe(II); Fe(III) và Ce(III) :

$$E = E'_{Fe(III)/Fe(II)} + 0,059 \lg \frac{[Fe(III)]^{(1)}}{[Fe(II)]} \qquad (9.1)$$

Ở đây :

$$[Fe(III)] = [Ce(III)] = C_{Ce(IV)} = \frac{CV}{V + V_o} ;$$

$$[Fe(II)] = \frac{C_oV_o - CV}{V + V_o}$$

(1) Kí hiệu kèm số la mã để chỉ tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại trong dung dịch của các chất tương ứng, ví dụ $[Fe(III)] = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^{+}] + ...$

Tổ hợp phương trình (9.1) và kí hiệu

$$pe = \frac{E}{0,059} \; ; \; pe' = \frac{E'}{0,059} \tag{9.2}$$

ta có

$$pe = pe'_{Fe} + \lg \frac{CV}{C_oV_o - CV} \tag{9.3}$$

ở đây, $pe'_{Fe} = \dfrac{E'_{Fe^{III}/Fe^{II}}}{0,059}$;

Chia cả hai số hạng dưới log cho C_oV_o và chú ý rằng

$$P = \frac{CV}{C_oV_o} \, , \; q = P - 1 \tag{9.4}$$

ta có $$pe = pe' + \lg \frac{P}{1 - P} = pe' + \lg \frac{1 + q}{-q} \tag{9.5}$$

Từ (9.5) có thể suy ra

$$P = 10^{\Delta pe}/(1 + 10^{\Delta pe}) \tag{9.6}$$

$$\Delta pe = pe - pe'$$

$$q = -\frac{1}{1 + 10^{\Delta pe}} \tag{9.7}$$

Sau điểm tương đương : dung dịch có dư Ce(IV), ngoài Ce (III) và Fe(III)

$$E = E'_{Ce(IV)/Ce(III)} + 0,059 \lg \frac{[Ce(IV)]^{(1)}}{[Ce(III)]} \tag{9.8}$$

hoặc theo kí hiệu (9.2) thì

$$pe = pe'_{Ce} + \lg \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)]}$$

với $[Ce(IV)] = \dfrac{CV - C_oV_o}{V + V_o}$; $[Ce(III)] = \dfrac{C_oV_o}{V + V_o}$:

$$pe = pe'_{Ce} + \lg \frac{CV - C_oV_o}{C_oV_o} \tag{9.9}$$

---

* Xem chú thích ở trang 246.

Kết hợp (9.9) với (9.4) ta có :

$$pe = pe'_{Ce} + \lg(P - 1) = pe'_{Ce} + \lg q \quad (9.10)$$

Từ (9.10) ta suy ra

$$P = 1 + 10^{\Delta pe} \text{ và } q = 10^{\Delta pe} \quad (9.11)$$

Tại điểm tương đương : thành phần chủ yếu là Fe(III) và Ce(III), trong đó

$$[Fe(III)] = [Ce(III)] \text{ và} \quad (9.12)$$

$$[Ce(IV)] = [Fe(II)] \text{ (rất bé)}$$

$$pe_{td} = pe'_{Fe} + \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} \quad (9.13)$$

$$pe_{td} = pe'_{Ce} + \lg \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)]} \quad (9.14)$$

Cộng (9.13) với (9.14) và tổ hợp lại ta có :

$$pe_{td} = \frac{pe'_{Fe} + pe'_{Ce}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} \cdot \frac{[Ce(IV)]}{[Ce(III)]}$$

Chú ý đến (9.12) ta rút ra :

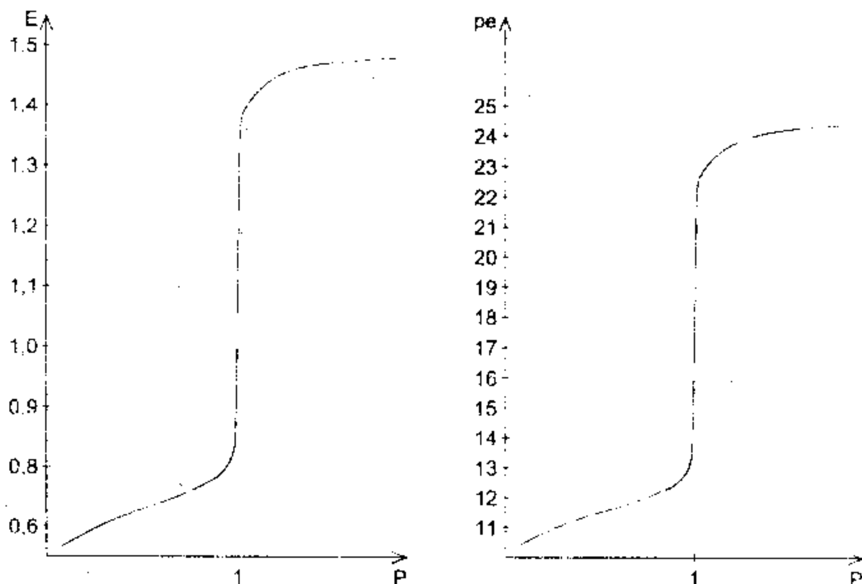
$$pe_{td} = \frac{pe'_{Fe} + pe'_{Ce}}{2} \quad (9.15)$$

Bảng 9.1

Kết quả chuẩn độ dung dịch Fe(II) bằng dung dịch Ce(IV) trong H_2SO_4 (pH = 0) $pe'_{Fe} = \frac{0,68}{0,059} = 11,52$, $pe'_{Ce} = \frac{1,44}{0,059} = 24,41$

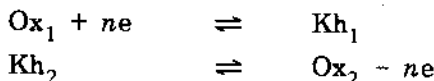
P	q %	pe	E, V
0,090	−91	10,515	0,620
0,50	−50	11,52	0,68
0,90	−10	12,474	0,736
0,99	−1	13,516	0,797
0,999	−0,1	14,520	0,857
1,000	0	17,965	1,060
1,001	+0,1	21,41	1,263
1,01	+1,0	22,41	1,322
1,10	+10	23,41	1,381
1,20	+20	23,71	1,399

Trên hình 9.1 có vẽ đường chuẩn độ dung dịch Fe(II) bằng dung dịch Ce(IV) theo tọa độ *pe*–*P* và *E* – *P* dựa vào các số liệu trong bảng 9.1. Đường chuẩn độ *đối xứng* đối với điểm tương đương. Bước nhảy chuẩn độ ứng với $q = \pm 0,1\%$ kéo dài từ $E = 0,857V$ đến $1,263V$ hoặc *pe* từ 14,52 - 21,41.



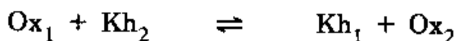
Hình 9.1. Đường chuẩn độ $100ml$ Fe^{2+} $0,100M$ bằng Ce^{4+} $0,100M$

Nói chung đối với các hệ oxi hóa – khử mà số electron trao đổi giữa các chất oxi hóa, khử tham gia phản ứng là giống nhau



$$Ox_1 + ne \rightleftharpoons Kh_1$$

$$Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 - ne$$



$$Ox_1 + Kh_2 \rightleftharpoons Kh_1 + Ox_2$$

thì ta đều thu được kết quả tương tự.

– Thế tại các thời điểm chuẩn độ (trước và sau điểm tương đương) không phụ thuộc nồng độ các chất phản ứng, mà chỉ phụ thuộc sai số chuẩn độ

– Thế tại điểm tương đương là trung bình cộng của các thế thực của các cặp oxi hóa – khử.

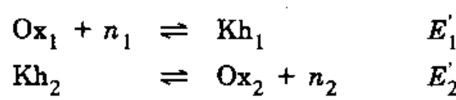
– Đường chuẩn độ đối xứng đối với điểm tương đương

$$E_{tđ} = \frac{E'_A + E'_B}{2} \quad , \quad pe_{tđ} = \frac{pe'_A + pe'_B}{2} \qquad (9.16)$$

Dĩ nhiên, nếu tính theo thế tiêu chuẩn thì (9.16) phải viết :

$$E_{tđ} = \frac{(E^o_A + E^o_B)}{2} \quad , \quad pe = \frac{(pe^o_A + pe^o_B)}{2} \; v.v...$$

II – Trường hợp khi số electron trao đổi trong các nửa phản ứng oxi hóa và khử là khác nhau



$$Ox_1 + n_1 \rightleftharpoons Kh_1 \qquad E'_1$$

$$Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 \qquad E'_2$$

Giả sử ta chuẩn độ $V_o ml$ chất khử Kh_2 C_o M bằng chất oxi hóa $Ox_1 C$ M.

Trước điểm tương đương

Dung dịch có dư Kh_2. Cặp điện hoạt Ox_2/Kh_2

Phương trình phản ứng chuẩn độ :

	n_2Ox_1	+ n_1Kh_2	→	$n_2Kh_1 + n_1Ox_2$
n^o	CV	C_oV_o		
ξ_{max}	$\frac{CV}{n_2}$			
n	–	$\left(C_oV_o - \frac{n_1}{n_2}CV\right)$		$CV \quad n_1\frac{CV}{n_2}$

ở 25°C $\quad E = E'_2 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[Ox_2]'}{[Kh_2]'}$

hay $$pe = pe'_2 + \frac{1}{n_2} \lg \frac{[Ox_2]'}{[Kh_2]'} \qquad (9.17)$$

$$pe = pe'_2 + \frac{1}{n_2} \lg \frac{n_1CV}{n_2C_oV_o - n_1CV} \qquad (9.18)$$

Bởi vì $C_N = nC_M$ nên đại lượng dưới log của phương trình (9.18) chính là tỉ số số đương lượng của chất Kh_2 đã bị chuẩn độ đối với số đương lượng của chất khử Kh_2 chưa bị chuẩn độ

Tại điểm tương đương : $\xi_{max} = \dfrac{CV_{tđ}}{n_2} = \dfrac{C_oV_o}{n_1}$

nên $$\frac{n_1CV_{tđ}}{n_2C_oV_o} = P_{tđ} = 1 \qquad (9.19)$$

và $$q = P - P_{tđ} = P - 1 = \frac{n_1CV}{n_2C_oV_o} - 1 \qquad (9.20)$$

Chia 2 số hạng dưới log của (9.18) với $n_2C_oV_o$ ta được

$$pe = pe_2' + \frac{1}{n_2} \lg \frac{P}{1-P} = pe_2' + \frac{1}{n_2} \lg \frac{1+q}{-q} \qquad (9.21)$$

Ta được biểu thức giống như (9.5), có khác ở đây P là tỉ số số đương lượng mà không phải là tỉ số số mol.

Sau điểm tương đương : Tính theo cặp Ox_1/Kh_1

$$pe = pe_1' + \frac{1}{n_1} \lg \frac{[Ox_1]'}{[Kh_1]'} \quad \left(pe_1' = \frac{E_1'}{0,059}\right) \qquad (9.22)$$

$[Ox_1]'$ và $[Kh_1]'$ chỉ tổng nồng độ cân bằng các dạng của chất tương ứng

Cũng lí luận tương tự như trên ta có :

$$\xi_{max} = \frac{C_oV_o}{n_1}$$

$$[Ox_1] = CV - \frac{n_2}{n_1} C_oV_o = \frac{n_1CV - n_2C_oV_o}{n_1}$$

$$[Kh_1] = \frac{n_2}{n_1} C_oV_o$$

$$pe = pe_1' + \frac{1}{n_1} \lg \frac{n_1CV - n_2C_oV_o}{n_2C_oV_o} \qquad (9.23)$$

Kết hợp (9.23) với (9.20) :

$$pe = pe_1' + \frac{1}{n_1}\lg(P - 1) = pe_1' + \frac{1}{n_1}\lg q \qquad (9.24)$$

Biểu thức (9.24) tương tự (9.10), có khác là P là tỉ số số đương lượng.

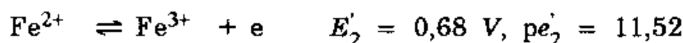
Tại điểm tương đương. Tổ hợp (9.17) với (9.22) ta có :

$$(n_1 + n_2)pe_{td} = n_1pe_1' + n_2pe_2' + \lg\frac{[Ox_2]'}{[Kh_2]'}\cdot\frac{[Ox_1]'}{[Kh_1]'} \qquad (9.25)$$

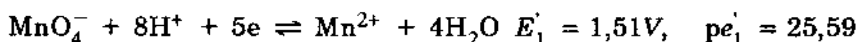
Ta chứng minh dễ dàng tại điểm tương đương tỉ số dưới log của (9.25) bằng 1, vì vậy :

$$pe_{td} = \frac{n_1pe_1' + n_2pe_2'}{n_1 + n_2} \qquad (9.26)$$

Ta xét trường hợp chuẩn độ Fe^{2+} 0,100*M* bằng MnO_4^- 0,100*M* (pH = 0)



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \qquad E_2' = 0,68\ V,\ pe_2' = 11,52$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E_1' = 1,51V, \quad pe_1' = 25,59$$

Tại điểm tương đương : $pe_{td} = \dfrac{11,52 + 5.25,59}{6} = 23,25$

$$E_{td} = 1,371\ V$$

Bước nhảy với sai số $q = \pm\ 0,1\%$

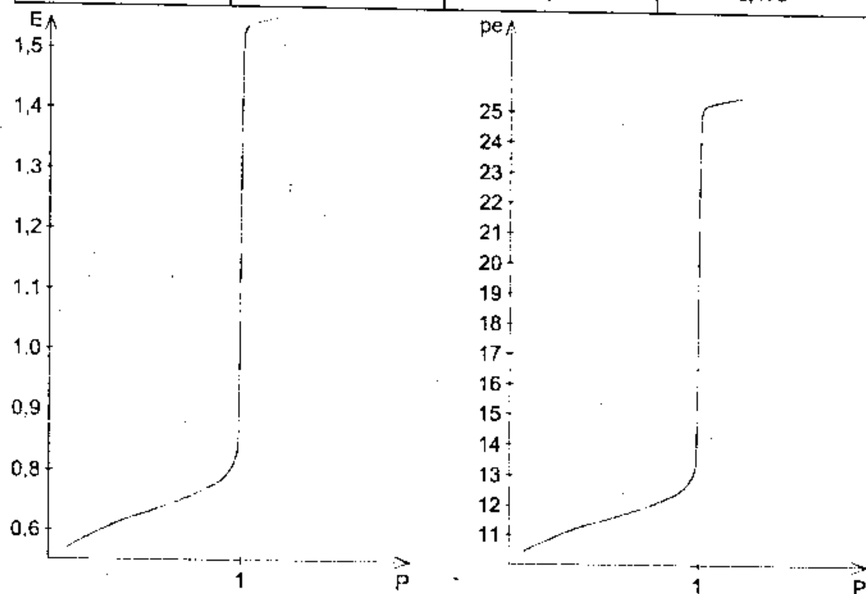
$$pe_d = 11,52 + \lg\frac{1 - 0,001}{0,001} = 14,52 \qquad E_d = 0,857\ V$$

$$pe_c = 25,59 + \frac{1}{5}\lg 0,001 = 24,99 \qquad E_c = 1,474\ V$$

Bảng 9.2

Chuẩn độ Fe(II) 0,100M bằng MnO_4^- 0,100*M* trong H_2SO_4 (pH = 0) pe_1 = 25,59 pe_2 = 11,52

p	q%	pe	*E*, *V*
0,09	-91	10,515	0,620
0,50	-50	11,520	0,680
0,90	-10	12,474	0,736
0,99	-1	13,516	0,797
0,999	-0,1	14,520	0,857
1,00	0	23,25	1,371
1,001	0,1	24,99	1,474
1,010	1	25,19	1,486
1,10	10	25,39	1,498



Hình 9.2. Đường chuẩn độ 100 *ml* Fe^{2+} 0,100*M* bằng $KMnO_4$ 0,100 *M* ở pH = 0

Kết quả chuẩn độ được trình bày trong bảng (9.2) và biểu diễn trên hình (9.2).

Các biểu thức (9.21), (9.24) và (9.26) cho thấy thế tại các điểm chuẩn độ không phụ thuộc nồng độ của các chất phản

ứng. Đường chuẩn độ không phụ thuộc nồng độ của chất chuẩn và chất cần chuẩn mà phụ thuộc các giá trị $E'(E^0)$ của mỗi cặp và sai số chuẩn độ.

Tuy vậy cần chú ý rằng đường chuẩn độ không đối xứng, nghĩa là giá trị pe_{td} hoặc E_{td} không nằm giữa bước nhảy chuẩn độ. Trong kết quả tính ở bảng (9.2) ta thấy

$$E_{td} = 1,371 \neq \frac{0,857 + 1,474}{2} \;(= 1,17)$$

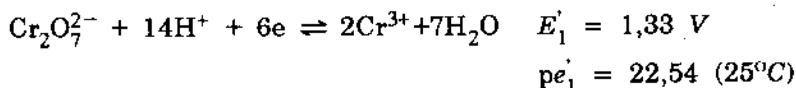
Các điều kiện áp dụng các hệ thức (9.21), (9.24), (9.26) cũng giống như các điều kiện đã nói ở cuối mục I.

III – Trường hợp khi hệ số hợp thức của 2 dạng của ít nhất 1 trong 2 cặp oxi hóa – khử là khác nhau

Ví dụ, xét phép chuẩn độ $V_o ml$ Fe^{2+} C_o M bằng $Cr_2O_7^{2-}$ C M ở pH = 0.



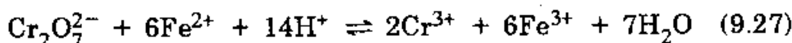
$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \qquad E'_2 = 0,680\ V$$
$$pe'_2 = 11,52\ (25^oC)$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E'_1 = 1,33\ V$$
$$pe'_1 = 22,54\ (25^oC)$$

Trước điểm tương đương : Cặp quyết định thế là cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} nên ta có thể áp dụng phương trình (9.21) với $n_2 = 1$

Tại điểm tương đương



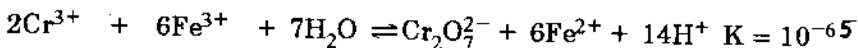
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \qquad (9.27)$$
$$K = 10^{65}$$

n^o $\quad CV \quad C_oV_o$

K rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn

Thành phần giới hạn : Cr^{3+} $\quad \dfrac{2CV}{(V + V_o)}$

Fe^{3+} $\quad C_oV_o/(V + V_o)$



$$2Cr^{3+} \quad + \quad 6Fe^{3+} \quad + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \quad K = 10^{-65}$$

$$C \quad \frac{2CV}{V+V_o} \qquad \frac{C_oV_o}{V+V_o}$$

$$[] \left(\frac{2CV}{V+V_o} - 2x\right) \quad \left(\frac{C_oV_o}{V+V_o} - 6x\right) \qquad x \qquad 6x$$

$$pe_{td} = pe'_2 + \lg \frac{[Fe^{3+}]'}{[Fe^{2+}]'}$$

$$pe_{td} = pe'_1 + \frac{1}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]'}{[Cr^{3+}]'^2}$$

Sau khi tổ hợp :

$$pe_{td} = \frac{pe'_2 + 6pe'_1}{7} + \frac{1}{7} \lg \frac{[Fe^{3+}]'}{[Fe^{2+}]'} \frac{[Cr_2O_7^{2-}]'}{[Cr^{3+}]'^2} \qquad (9.28)$$

$$pe_{td} = \frac{pe'_2 + 6pe'_1}{7} + \frac{1}{7} \lg \frac{\frac{C_oV_o}{V+V_o} - 6x}{6x} \cdot \frac{x}{\left(\frac{2CV}{V+V_o} - 2x\right)^2} \qquad (9.29)$$

Tại điểm tương đương $CV_{td} = \frac{C_oV_o}{6}$, x rất bé so với $\frac{CV}{V+V_o}$

và $\frac{C_oV_o}{6(V+V_o)}$ (9.30)

Tổ hợp (9.29) với (9.30) ta rút ra :

$$pe_{td} = \frac{pe'_2 + 6pe'_1}{7} + \frac{1}{7} \lg \frac{V+V_o}{4CV} \quad \text{hoặc}$$

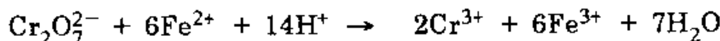
$$pe_{td} = \frac{pe'_2 + 6pe'_1}{7} + \frac{1}{7} \lg \frac{1}{2[Cr^{3+}]'_{td}} = \frac{pe'_2 + 6pe'_1}{7} + \frac{1}{7} \lg \frac{3}{2[Fe^{3+}]'_{td}} \qquad (9.31)$$

Như vậy, thế tại điểm tương đương phụ thuộc nồng độ của các chất phản ứng.

Bởi vì $[Fe^{3+}]'_{td} = \dfrac{C_oV_o}{V_{td} + V_o}$, mà $\dfrac{V_o}{V_{td}} = \dfrac{6C}{C_o}$ nên

$$[Fe^{3+}]'_{td} = \frac{6CC_o}{C_o + 6C} \text{ vì vậy, } pe_{td} = \frac{pe'_2 + 6pe'_1}{7} + \frac{1}{7}\lg\frac{(C_o + 6C)}{4CC_o} \quad (9.32)$$

Sau điểm tương đương



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

C^o $\qquad \dfrac{CV}{V+V_o} \qquad \dfrac{C_oV_o}{V+V_o}$

x_{max} $\qquad \dfrac{C_oV_o}{6(V+V_o)}$

C $\qquad \dfrac{6CV - C_oV_o}{6(V+V_o)} \qquad - \qquad \dfrac{C_oV_o}{3(V+V_o)}$

$$pe = pe'_1 + \frac{1}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}]'}{[Cr^{3+}]'^2} \quad ([H^+] = 1)$$

$$pe = pe'_1 + \frac{1}{6}\lg\frac{6CV - C_oV_o}{C_oV_o} \cdot \frac{3(V + V_o)}{2C_oV_o} \quad (9.33)$$

Ở gần sát điểm tương đương có thể coi $C_oV_o \approx 6\ CV$, do đó có thể tính gần đúng :

$$pe = pe'_1 + \frac{1}{6}\lg q + \frac{1}{6}\lg\frac{C_o + 6C}{4CC_o} \quad (9.34)$$

Như vậy, sau điểm tương đương thế bị quyết định bởi cặp $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ nên phụ thuộc nồng độ các chất phản ứng. *Ví dụ*, khi chuẩn độ Fe^{2+} 0,0100*M* bằng $Cr_2O_7^{2-}$ 0,0200*M* ở pH = 0 :

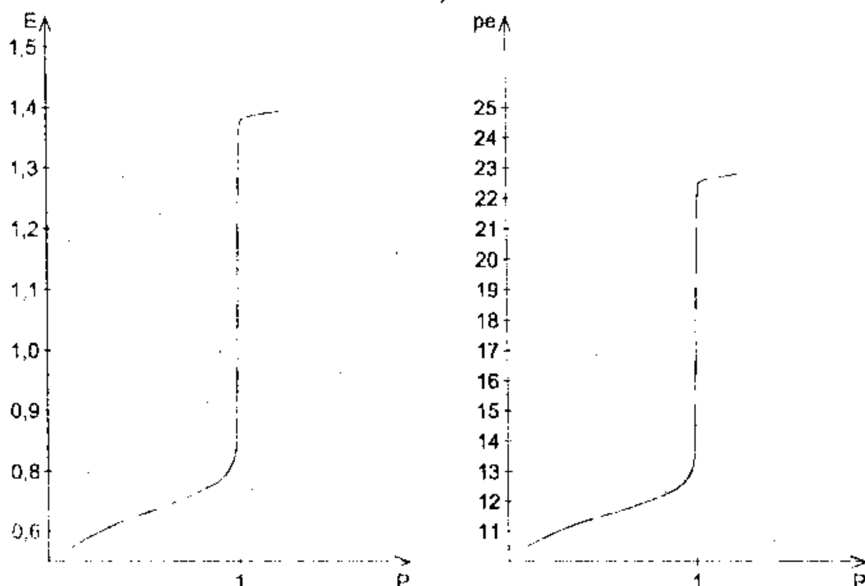
$$pe_{td} = \frac{11,52 + 6.22,54}{7} + \frac{1}{7}\lg\frac{0,0100 + 0,1200}{8,00.10^{-4}} = 21,28$$

$$E_{td} = 1,256V$$

Bước nhảy chuẩn độ ứng với $q = \pm\ 0,1\%$.

$$pe_đ = pe_2' + \lg\frac{1 - 0,001}{0,001} = 14,52 \qquad E_đ = 0,857V$$

$$pe_c = pe_1' + \frac{1}{6}\lg 0,001 + \frac{1}{6}\lg\frac{0,0100 + 0,120}{8,00.10^{-4}} = 22,41,\ E_c = 1,322V$$



Hình 9.3 : Đường chuẩn độ 100,00*ml* Fe^{2+} bằng $Cr_2O_7^{2-}$ 0,02*M* ở pH = 0

Ở đây, ta cũng lại thấy đường cong chuẩn độ không đối xứng qua điểm tương đương.

Trên bảng (9.3) có ghi kết quả tính đường chuẩn độ và trên hình (9.3) có vẽ dạng đường chuẩn độ lí thuyết.

Bảng 9.3

Kết quả tính đường chuẩn độ 100,00 *ml* Fe^{2+} bằng $Cr_2O_7^{2-}$ (pH = 0)

$C_{Fe^{2+}} = C_o$ = **0,0100*M*** ; $C_{Cr_2O_7^{2-}} = C$ = **0,0200*M*,** pe_1' = **22,54,** pe_2' = **11,52**

P	q%	pe	E, V	P	q%	pe	E, V
0,09	−91	10,515	0,620	1,00	0	21,28	1,256
0,50	−50	11,520	0,680	1,001	+0,1	22,41	1,322
0,90	−10	12,474	0,735	1,01	1,0	22,57	1,332
0,99	−1	13,516	0,797	1,10	10	22,74	1,342
0,999	−0,1	14,520	0,857				

§9.2. CHUẨN ĐỘ TỪNG NẤC

Nếu dung dịch chuẩn độ chứa hai chất khử có thế điện cực tiêu chuẩn khác xa nhau thì có thể chuẩn độ riêng rẽ chúng bằng một chất oxi hóa thích hợp tương tự như chuẩn độ hỗn hợp các đơn axit bằng bazơ mạnh. Chẳng hạn, về nguyên tắc có thể chuẩn độ riêng các ion trong hỗn hợp Sn^{2+}, Fe^{2+} bằng Ce^{4+}. Bởi vì $E^{o'}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15V \ll E^{o'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ (0,771 V) nên khi chuẩn độ bằng Ce^{4+} thì mới đầu Sn^{2+} bị chuẩn độ trước. Thế tại điểm tương đương thứ nhất

$$E_1 = \frac{2E^{o'}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + E^{o'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} = \frac{2.0{,}15 + 1{,}44}{3} = 0{,}58\ V$$

Ở thời điểm này

$$0{,}58 = 0{,}77 + 0{,}059\ \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

và
$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-3,2} = 6.10^{-4}$$

Tỉ lệ Fe^{2+} bị oxi hóa chỉ vào cỡ 0,06%, nghĩa là có thể coi Fe^{2+} chưa bị chuẩn độ. Việc chuẩn độ tiếp tục Fe^{2+} được tiến hành bình thường như đã xét ở trên.

Trong trường hợp chất cần chuẩn là một hệ oxi hóa – khử nhiều bậc thì cũng có thể chuẩn độ từng nấc giống như chuẩn độ một đa axit bằng kiềm (nếu E^o các nấc cách xa nhau).

Ta xét ví dụ trường hợp chuẩn độ V_o *ml* Vanađi (II) sunfat VSO_4 C_o *M* bằng $KMnO_4$ C *M* ở pH = 0.

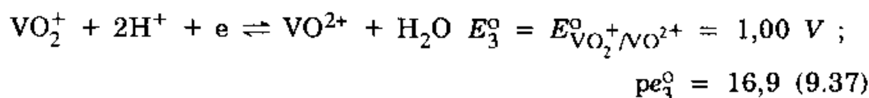
Vanađi có trạng thái oxi hóa *V*(II) ; V(III) ; V(IV) VO^{2+} và V(V) VO_2^+ với các thế điện cực tiêu chuẩn :

$$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+} \qquad E_1^o = E^o_{V^{3+}/V^{2+}} = -0{,}255\ V\ ,$$

$$pe_1^o = -4{,}32 \quad (9.35)$$

$$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O\ ;\ E_2^o = E^o_{VO^{2+}/V^{3+}} = 0{,}360\ V\ ;$$

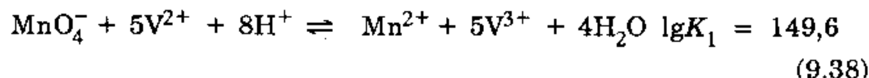
$$pe_2^o = 6{,}10 \quad (9.36)$$



$$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O \quad E_3^o = E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1{,}00\ V\ ;$$

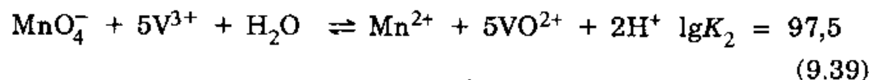
$$pe_3^o = 16{,}9 \qquad (9.37)$$

Khi mới chuẩn độ thì V^{2+} bị MnO_4^- oxi hóa thành V^{3+} :



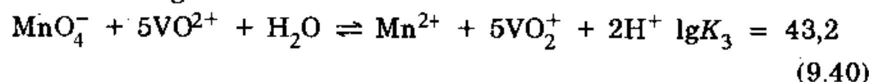
$$MnO_4^- + 5V^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5V^{3+} + 4H_2O \quad \lg K_1 = 149{,}6 \qquad (9.38)$$

sau đó



$$MnO_4^- + 5V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5VO^{2+} + 2H^+ \quad \lg K_2 = 97{,}5 \qquad (9.39)$$

và cuối cùng



$$MnO_4^- + 5VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5VO_2^+ + 2H^+ \quad \lg K_3 = 43{,}2 \qquad (9.40)$$

Các hằng số cân bằng đều rất lớn và cách khá xa nhau. Điều đó chứng tỏ có khả năng chuẩn độ riêng.

Tại điểm tương đương thứ nhất, thành phần dung dịch chủ yếu là V^{3+}, Mn^{2+}, rất ít V^{2+} và VO^{2+}. Để tính E_{td} ta dựa vào hai cặp (9.35) và (9.36) (coi gần đúng hệ số hoạt độ các ion bằng 1) :

$$pe_{td1} = pe_1^o + \lg \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \qquad (9.41)$$

$$pe_{td1} = pe_2^o + \lg \frac{[VO^{2+}]}{[V^{3+}]} \quad ([H^+] = 1) \qquad (9.42)$$

Tổ hợp (9.41) và (9.42) ta có :

$$pe_{td1} = \frac{pe_1^o + pe_2^o}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \cdot \frac{[VO^{2+}]}{[V^{3+}]} \qquad (9.43)$$

Tại điểm tương đương ta có :

$$x_{max} = \frac{CV_{td}}{(V + V_o)} = \frac{C_oV_o}{5(V + V_o)} \qquad (9.44)$$

vì vậy $$\frac{5CV_{td}}{C_oV_o} = 1 \qquad (9.45)$$

Theo định luật bảo toàn electron (số e do chất khử nhường bằng số e do chất oxi hóa thu) ta có : (xuất phát từ hệ $MnO_4^- + V^{2+}$) :

$$5[Mn^{2+}] = [V^{3+}] + 2[VO^{2+}] + 3[VO_2^+] \approx [V^{3+}] + 2[VO^{2+}] \quad (9.46)$$

Bởi vì phản ứng (9.38) là hoàn toàn nên

$$[MnO_4^-] + [Mn^{2+}] = \frac{CV_{td}}{V + V_o} \approx [Mn^{2+}] \quad (9.47)$$

$$[V^{2+}] + [V^{3+}] + [VO^{2+}] + [VO_2^+] =$$

$$= C_{VSO_4} = \frac{C_oV_o}{V + V_o} \approx [V^{2+}] + [V^{3+}] + [VO^{2+}] \quad (9.48)$$

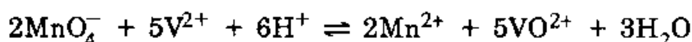
Tổ hợp (9.44), (9.46), (9.47) và (9.48) ta có :

$$[VO^{2+}] = [V^{2+}] \quad (9.49)$$

Thay (9.49) vào (9.43) ta rút ra :

$$pe_{td1} = \frac{6,10 - 4,32}{2} = 0,89 \text{ và } E_{td1} = 0,053 \ V$$

Cũng tương tự như vậy, tại điểm tương đương thứ hai



$$2MnO_4^- + 5V^{2+} + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5VO^{2+} + 3H_2O$$

$$x_{max} = \frac{CV_{td}}{2} = \frac{C_oV_o}{5} \rightarrow 5CV_{td} = 2C_oV_o$$

Tổ hợp với định luật bảo toàn electron (9.46) và các định luật bảo toàn khối lượng (9.47), (9.48)

ta cũng được : $[V^{3+}] = [VO_2^+]$ (9.49a)

Tổ hợp (9.49a) với các phương trình Nernst

$$pe_{td2} = pe_2^o + \lg\frac{[VO^{2+}]}{[V^{3+}]}$$

$$pe_{td2} = pe_3^o + \lg\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}$$

Ta được : $$pe_{td2} = \frac{pe_2^o + pe_3^o}{2} = \frac{6,10 + 16,9}{2} = 11,5,$$

$$E_{td2} = 0,68\ V$$

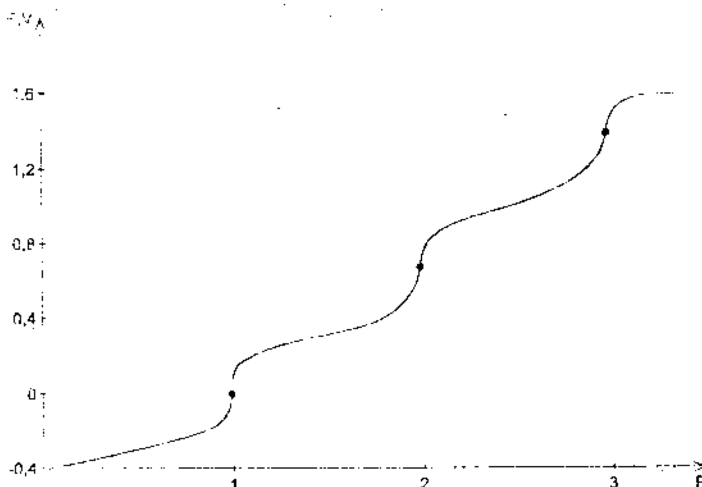
Điểm tương đương thứ ba được xác định theo (9.26) :

$$pe_{td3} = \frac{(5pe^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + pe_3^o)}{6}$$

Ta có :

$$pe_{td3} = \frac{5.25,59 + 16,9}{6} = 24,14\ ;\ E_{td3} = 1,42\ V$$

Thế của các điểm tương đương cách nhau khá xa cho phép chuẩn độ riêng một cách chính xác. Dạng đường chuẩn độ có cho trên hình 9.4.



Hình 9.4. Đường chuẩn độ 100 *ml* VSO_4 0,100*M* bằng $KMnO_4$ 0,100*M*.

§9.3. CÁC CHẤT CHỈ THỊ DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ OXI HÓA-KHỬ

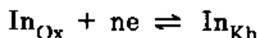
Trong chuẩn độ oxi hóa – khử thường dùng các loại chất chỉ thị sau đây :

1. Các chất chỉ thị đặc biệt, phản ứng chọn lọc với một dạng nào đó của cặp oxi hóa-khử và gây ra sự đổi màu. Số chất chỉ thị thuộc loại này là không nhiều. Ví dụ, hồ tinh bột là chất chỉ thị trong phép chuẩn độ đo iot vì hồ tinh bột tạo được với iot phức màu xanh, ion thioxianat SCN^- là chỉ thị trong phép chuẩn độ sắt vì tạo được với ion Fe^{3+} phức màu đỏ.

2. Bản thân chất oxi hóa hoặc khử trong phép chuẩn độ đồng thời được dùng làm chất chỉ thị, vì một dạng của nó có màu khác với màu dạng oxi hóa hoặc khử liên hợp. Ví dụ, trong phép chuẩn độ nhiều chất khử với kali pemanganat không cần dùng chất chỉ thị, vì lượng dư rất ít của ion MnO_4^- đã làm cho dung dịch có màu tím.

3. Chất chỉ thị oxi hóa-khử : bản thân chất chỉ thị có tính oxi hóa-khử và màu dạng oxi hóa khác màu dạng khử. Màu thay đổi phụ thuộc thế của chất chỉ thị và của hệ chuẩn độ. Loại này rất quan trọng vì số lượng của chúng rất lớn và phạm vi sử dụng khá rộng.

Phản ứng oxi hóa-khử của chất chỉ thị là phản ứng thuận nghịch.



$$In_{Ox} + ne \rightleftharpoons In_{Kh}$$

In_{Ox} là dạng oxi hóa của chất chỉ thị, có màu khác với màu dạng khử In_{Kh}. Màu của dung dịch chuẩn độ khi có chất chỉ thị oxi hóa-khử phụ thuộc tỉ số nồng độ của hai dạng $\frac{[In_{Ox}]}{[In_{Kh}]}$ mà tỉ số này lại phụ thuộc thế theo phương trình Nernst :

$$E = E^{o'}_{In} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[In_{Ox}]}{[In_{Kh}]} \qquad (9.50)$$

$E^{o'}_{In}$ là thế tiêu chuẩn thực của chất chỉ thị. Nếu cường độ màu của 2 dạng xấp xỉ như nhau thì thực tế khoảng chuyển màu của chất chỉ thị nằm trong khu vực tỉ số nồng độ $[In_{Ox}]/[In_{Kh}]$ dao động từ $\frac{1}{10}$ đến 10, và khoảng thế tương ứng bằng :

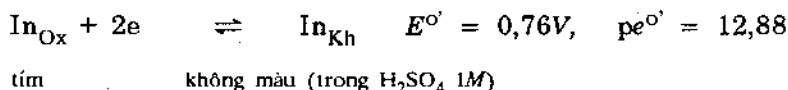
$$E = E^{o'}_{In} \pm \frac{0,059}{n} \text{ ở } 25^oC \qquad (9.51)$$

$$E = E^{o'}_{In} \pm \frac{0,060}{n} \text{ ở } 30^oC \qquad (9.52)$$

hoặc

$$pe = pe^{o'}_{In} \pm \frac{1}{n} \qquad (9.53)$$

Ví dụ, điphenylamin là chất chỉ thị oxi hóa-khử



$$\underset{\text{tím}}{In_{Ox}} + 2e \rightleftharpoons \underset{\text{không màu}}{In_{Kh}} \qquad E^{o'} = 0,76V, \quad pe^{o'} = 12,88$$

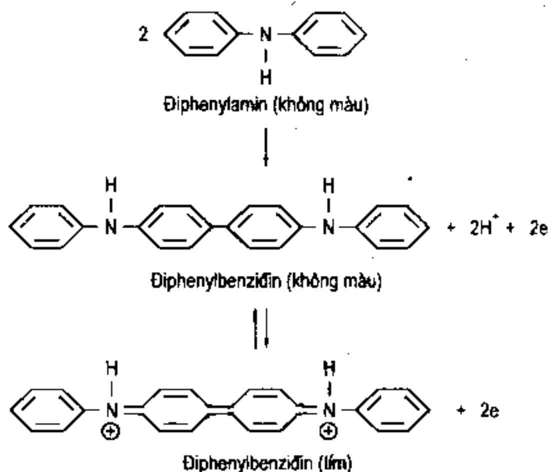
(trong H_2SO_4 1*M*)

khoảng chuyển màu : $0,76V \pm \frac{0,059}{2}$, $pe = 12,88 \pm 0,5$ nghĩa là khi $E < 0,73V$ ($pe < 12,38$) thì dung dịch không màu và khi $E > 0,79V$ ($pe > 13,38$) thì dung dịch có màu tím.

Hiện nay đã tìm thấy khá nhiều chất chỉ thị oxi hóa-khử. Dưới đây có giới thiệu một số chất chỉ thị phổ biến thường gặp.

Điphenylamin rất ít tan trong nước. Dung dịch gốc được pha chế trong dung dịch H_2SO_4. Khi bị oxi hóa mới đầu điphenylamin chuyển thành điphenylbenziđin không màu (phản ứng không thuận nghịch) và sau đó điphenylbenziđin bị oxi hóa tiếp thành điphenylbenziđin tím có màu tím (phản ứng thuận nghịch).

Thế thực trong H_2SO_4 0,5 - 1,0*M* của chất chỉ thị là 0,76*V*. Chất chỉ thị này được Knop dùng lần đầu tiên để chuẩn độ Fe^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$ năm 1924. Phản ứng giữa điphenylamin và điphenylbenziđin với $Cr_2O_7^{2-}$ xẩy ra chậm, nhưng tốc độ sẽ tăng lên do phản ứng cảm ứng giữa Fe^{2+} và $Cr_2O_7^{2-}$.

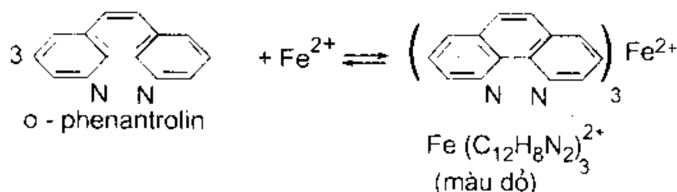


Điphenylbenziđin cũng rất ít tan trong nước, do đó khi chuẩn độ có thể xuất hiện kết tủa và phản ứng chậm với $Cr_2O_7^{2-}$. Điphenylamin có thể dùng làm chỉ thị trong các phép chuẩn độ đicromat, pemanganat, vanađat, và xeri (IV) bằng Fe(II)

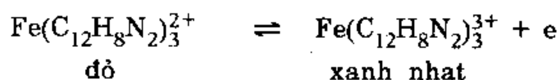
Axit điphenylamin sunfonic

Muối natri và bari của axit này tan trong nước. Sản phẩm oxi hóa chất chỉ thị có màu đỏ tím. Cơ chế phản ứng tương tự như đối với điphenylamin. Thế thực của chất chỉ thị ở pH = 0 là 0,80*V*. Có thể dùng chất chỉ thị để chuẩn độ các chất oxi hóa bằng $FeSO_4$.

Feroin. Ion Fe^{2+} phản ứng với o-phenantrolin $C_{12}H_8N_2$ tạo thành ion phức tri-(1,10-phenantrolin) sát (II)



$Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$ có màu đỏ, khi bị oxi hóa thì chuyển thành phức Fe(III) có màu lơ nhạt.



$$\underset{\text{đỏ}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{xanh nhạt}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}} + e$$

Phản ứng oxi hóa-khử của chất chỉ thị là thuận nghịch. Thế thực của nó trong axit 1*M* (HCl hoặc H_2SO_4) là 1,06*V*. Sự chuyển màu xảy ra rõ ở thế 1,12*V*.

Bảng 9.3

Một số chất chỉ thị oxi hóa-khử

Chất chỉ thị	Màu		*E*, *V* (tại pH = 0,)
	Dạng oxi hóa	Dạng khử	
Vanađi (II) - 1,10 - phenantrolin	không màu	xanh tím	0,14
Inđigo monosunfonat	xanh	không màu	0,26
Phenosofranin	đỏ	không màu	0,28
Metylen xanh	xanh lục	không màu	0,36
Viriamin xanh	không màu	xanh	0,59 (pH = 2)
Diphenylamin	tím	không màu	0,76
Axit điphenylamin sunfonic	đỏ tím	không màu	0,80
[Fe (bipiriđin)$_2$](CN)$_2$	tím nhạt	da cam	0,78
Erioglauxin A	đỏ	lục	1,0
Fe 5,6-đimetylphenantrolin	lơ nhạt	đỏ	0,975
[Fe (bipiriđin)$_3$]SO$_4$	đỏ	xanh nhạt	1,03
p-nitrođiphenylamin	tím	không màu	1,06
[Fe (II) (o-phenantrolin)$_3$] (ClO$_4$)$_2$	lơ nhạt	đỏ	1,11
[Fe (II) (nitro-o-phenantrolin)$_3$]	lơ nhạt	đỏ tím	1,25

Chất chỉ thị được sử dụng thích hợp để chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+}. Một số dẫn xuất thế của feroin đã được tổng hợp, có các thế thực khác nhau, ví dụ Fe(II) nitro-o-phenantrolin ($E' = 1,240$) ; Fe(II) 5,6 dimetyl-phenantrolin ($E' = 0,975V$), v.v...

Tính chất của một số chất chỉ thị oxi hóa-khử được ghi trong bảng 9.3.

§9.4. QUÁ TRÌNH OXI HÓA VÀ KHỬ TRƯỚC KHI TIẾN HÀNH CHUẨN ĐỘ CÁC CHẤT

Nhiều chất tồn tại ở các trạng thái oxi hóa khác nhau có thể được chuyển thành trạng thái oxi hóa cao hơn rồi chuẩn độ bằng một chất khử thích hợp. Ngược lại, có thể chuyển một số chất về trạng thái oxi hóa thấp hơn rồi chuẩn độ bằng một thuốc thử oxi hóa thích hợp. Các giai đoạn oxi hóa và khử trước này phải thực hiện theo đúng các yêu cầu sau đây :

1. Phản ứng phải xẩy ra hoàn toàn với tốc độ nhanh.

2. Phải có khả năng loại bỏ các chất oxi hóa hay khử dư.

3. Phản ứng phải tương đối chọn lọc để tránh ảnh hưởng của các thành phần khác trong mẫu phân tích.

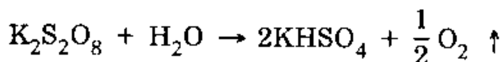
I – Một số chất oxi hóa thường dùng

Natri bitmutat $NaBiO_3$, không tan trong nước, oxi hóa được Mn(II) thành MnO_4^- ở nhiệt độ phòng, Ce(III) thành Ce(IV) trong dung dịch H_2SO_4. Sau khi oxi hóa xong, natri bimutat được tách ra dễ dàng bằng cách lọc.

Chì dioxit PbO_2 oxi hóa được Mn(II) thành Mn(III) khi có pirophotphat, Ce(III) thành Ce(IV), V(IV) thành V(V) và Cr(III) thành Cr(VI). Loại bỏ lượng dư PbO_2 bằng cách lọc.

Kali pesunfat $K_2S_2O_8$, khi có ít ion Ag^+ làm xúc tác, oxi hóa được Mn(II) thành MnO_4^- trong dung dịch H_2SO_4 có lẫn H_3PO_4. $K_2S_2O_8$ cũng được dùng để oxi hóa Cr(III) thành Cr(VI), V(IV) thành V(V), v.v...

Lượng dư pesunfat bị phân hủy khi đun sôi :



$$K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2KHSO_4 + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

Hidro peoxit H_2O_2 thường dùng làm chất oxi hóa trong môi trường kiềm. Nó được dùng để oxi hóa Cr(III) thành Cr(VI) trong NaOH 2M, Co(II) thành Co(III) trong $NaHCO_3$ v.v... Lượng dư H_2O_2 bị phân hủy khi đun sôi trong dung dịch kiềm (có xúc tác Ni^{2+} hoặc ion I^-).

Một số chất khác như axit pecloric $HClO_4$ đặc, nóng ; oxit bạc (II) ; ozon ; peiođat IO_4^- cũng được dùng làm chất oxi hóa trước.

II – Một số chất khử trước thường dùng

Các kim loại và hỗn hống kim loại : Các kim loại được sử dụng làm chất khử ở dạng bột, giây, viên, ở dạng cột khử hay hỗn hống lỏng. Tính khử chọn lọc của các kim loại được quyết định bởi thế của cặp kim loại – ion kim loại. Thường dùng ở dạng cột khử Zn, Ag, Pb, cađimi.

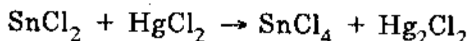
Kẽm còn được gọi là chất khử Jones thường dùng ở dạng hỗn hống và nạp trong cột (gọi là cột khử Jones Zn khử được Fe(III) thành Fe(II), Cr(III) thành Cr(II), Ti(IV) thành Ti(III), V(V) thành V(II), các ion kim loại quý (Cu, Ag, Hg, Bi, Sb) bị khử thành kim loại.

Bạc có tính khử chọn lọc hơn kẽm. Trong HCl 1M, Ag khử Fe(III) thành Fe(II), U(VI) thành U(IV) ; Cr(III) và Ti(IV) không bị khử.

Ở dạng hỗn hống lỏng thường dùng hỗn hống chì, bitmut, natri.

Các kim loại khác như Hg, Cu, Ni cũng được dùng làm chất khử.

$SnCl_2$ trong HCl 1M là chất khử mạnh, được dùng để khử Fe(III) thành Fe(II). Lượng dư $SnCl_2$ được oxi hóa bằng $HgCl_2$:



$$SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

Hidrazin ở dạng clorua, sunfat hoặc bazơ tự do là chất khử tốt, sản phẩm khử là nitơ không hại cho quá trình phân tích. Nó được dùng để khử As(V) thành As(III), Sb(V) thành Sb(III) trong môi trường axit. Lượng dư hiđrazin được đuổi bằng cách đun nóng với H_2SO_4 đặc.

§9.5. CÁC PHẢN ỨNG OXI HÓA-KHỬ CẢM ỨNG

Hiện tượng "cảm ứng hóa học" đã biết từ lâu và đóng vai trò quan trọng trong phân tích hóa học, nhất là trong nhiều phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử.

Ta nói rằng phản ứng giữa A và B cảm ứng đến phản ứng giữa A và C, nếu phản ứng thứ hai này trong những điều kiện nào đó không xẩy ra được, hoặc xẩy ra vô cùng chậm và chỉ xẩy ra được đồng thời với phản ứng giữa A và B. Chất B được gọi là *chất cảm ứng*, chất C là chất *nhận cảm* còn A là *chất lưỡng tác* vì nó phản ứng được với cả B và C. Phản ứng giữa A và B là *phản ứng sơ cấp*, còn phản ứng giữa A và C là *phản ứng thứ cấp hay phản ứng cảm ứng*. Cần phân biệt phản ứng cảm ứng với phản ứng xúc tác. Chất xúc tác hoặc hoàn toàn không tham gia phản ứng, hoặc tham gia vào một quá trình tuần hoàn và cuối cùng không bị biến đổi. Còn các chất trong phản ứng cảm ứng đều biến đổi thành chất khác khi xẩy ra phản ứng.

Ví dụ, khi chuẩn độ Fe^{2+} bằng $KMnO_4$ có mặt của HCl thì xẩy ra phản ứng oxi hóa ion Cl^- bởi MnO_4^- mà bình thường thì xẩy ra rất chậm. Phản ứng giữa Fe^{2+} và MnO_4^- đã gây cảm ứng đến phản ứng giữa MnO_4^- và Cl^-. Ở đây Fe^{2+} là chất cảm ứng, Cl^- là chất nhận cảm, còn MnO_4^- là chất lưỡng tác.

Cơ chế của các phản ứng cảm ứng chưa phải đã được nghiên cứu đầy đủ. Song, một trong những nguyên nhân có thể xảy ra là sự hình thành các sản phẩm trung gian không bền có tính oxi hóa hoặc khử mạnh hơn các chất ban đầu. Sản phẩm trung gian có thể được tạo thành từ chất lưỡng tác cũng như từ chất cảm ứng.

Chẳng hạn, phản ứng oxi hóa Fe^{2+} bởi MnO_4^- diễn ra qua sự tạo thành các sản phẩm trung gian không bền của mangan : Mn(VI), Mn(V), Mn(IV), Mn(III). Các dạng này oxi hóa được Fe(II) nhưng một số lại có thể oxi hóa được Mn(II) và các chất

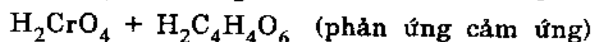
khử khác có mặt, ví dụ Mn(V) oxi hóa được Mn(II) thành Mn(III), Fe(II) thành Fe(III), Cl^- thành Cl_2. Mn(III) oxi hóa được Fe^{2+} thành Fe^{3+} và Cl^- thành Cl_2. Lúc mới chuẩn độ Fe^{2+} bằng $KMnO_4$ khi có HCl thì sự oxi hóa cảm ứng ion Cl^- xẩy ra khá rõ. Nhưng nếu thêm ion Mn^{2+} ngay từ đầu phép chuẩn độ thì không xẩy ra sự oxi hóa cảm ứng ion Cl^-, vì trạng thái oxi hóa trung gian Mn(V) sẽ oxi hóa Mn(II) thành Mn(III) mà không oxi hóa ion Cl^-, mặt khác, sự có mặt của lượng lớn ion Mn^{2+} sẽ làm giảm thế của cặp Mn(III)/Mn(II) tới mức mà Mn(III) không thể oxi hóa được ion Cl^- nhưng vẫn oxi hóa được Fe^{2+}.

Một nguyên nhân thứ hai của sự oxi hóa cảm ứng là sự tạo thành các phức chất giữa chất lưỡng tác và chất cảm ứng hoặc giữa chất cảm ứng và chất nhận cảm.

Ví dụ ở một số điều kiện thực nghiệm, axit cromic H_2CrO_4 chỉ oxi hóa được axit tatric khi có mặt axit asenơ :

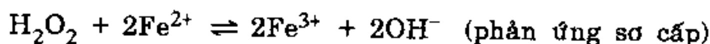


$$H_2CrO_4 + HAsO_2 \quad \text{(phản ứng sơ cấp)}$$

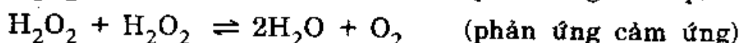


$$H_2CrO_4 + H_2C_4H_4O_6 \quad \text{(phản ứng cảm ứng)}$$

Điều này xẩy ra có lẽ do axit tatric tạo được phức chất với axit asenơ và axit tatric ở dạng phức dễ bị oxi hóa hơn khi ở trạng thái tự do. Trong nhiều trường hợp xẩy ra phản ứng cảm ứng có sự tạo thành các gốc tự do không bền. Ví dụ, kèm theo phản ứng oxi hóa Fe^{2+} bởi hiđro peoxit có sự phân hủy cảm ứng H_2O_2 :

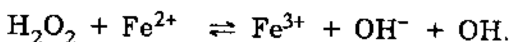


$$H_2O_2 + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2OH^- \quad \text{(phản ứng sơ cấp)}$$

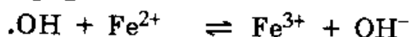


$$H_2O_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 \quad \text{(phản ứng cảm ứng)}$$

Phản ứng sơ cấp xẩy ra qua 2 giai đoạn :

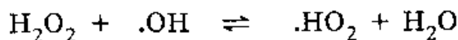


$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^- + OH.$$

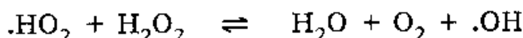


$$.OH + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$$

Gốc tự do hiđroxyl .OH tạo thành không bền, có tính oxi hóa mạnh có thể tham gia phản ứng với H_2O_2 qua sự tạo thành gốc tự do pehiđroxyl có tính khử trung bình.



$$H_2O_2 + .OH \rightleftharpoons .HO_2 + H_2O$$



$$.HO_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2 + .OH$$

Trong nhiều phép chuẩn độ oxi hóa-khử phải chú ý tới sự oxi hóa cảm ứng của không khí. Nhiều chất khử ở những điều kiện bình thường phản ứng rất chậm với oxi không khí. Tuy vậy, khi tham gia phản ứng với chất oxi hóa dùng trong chuẩn độ, một số chất khử có thể bị oxi hóa cảm ứng bởi oxi không khí.

Ví dụ, phản ứng oxi hóa ion iođua I^- bởi vanađat VO_2^+ gây cảm ứng đến phản ứng oxi hóa ion I^- bởi oxi không khí và kết quả chuẩn độ sẽ phạm sai số dương vì lượng iot giải phóng ra vượt quá lượng cần thiết theo phản ứng hợp thức giữa VO_2^+ và I^-.

§9.6. CÁC THUỐC THỬ DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ OXI HÓA-KHỬ

Mặc dầu các phản ứng oxi hóa-khử có khá nhiều, song do những yêu cầu nghiêm ngặt của các phản ứng dùng trong phân tích thể tích (xem chương 5) nên trong phương pháp định lượng oxi hóa-khử chỉ dùng được một số thuốc thử hạn chế.

Các thuốc thử thường được dùng làm chất chuẩn oxi hóa có $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, I_2, KIO_3, $KBrO_3$, $Ca(ClO)_2$.

Các thuốc thử thường được dùng làm chất chuẩn khử có muối Fe(II), natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$), asen (III) oxit (As_2O_3), axit oxalic ($H_2C_2O_4$) hoặc natri oxalat ($Na_2C_2O_4$), kali feroxianua $K_4Fe(CN)_6$.

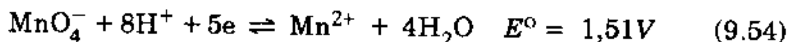
Căn cứ vào thuốc thử được dùng mà người ta phân loại phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử thành các phương pháp cụ thể : phương pháp pemanganat, phương pháp đicromat, phương pháp iot, phương pháp xêri v.v...

I – Phương pháp pemanganat

Pemanganat được Margorit dùng đầu tiên (1846) để chuẩn độ Fe^{2+} và đã nhanh chóng trở thành thuốc thử oxi hóa có ứng dụng rộng rãi trong hóa phân tích.

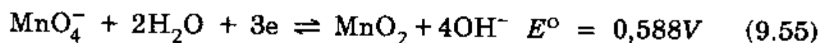
1. Tính chất oxi hóa của pemanganat

Pemanganat là chất oxi hóa mạnh. Trong dung dịch axit, ion MnO_4^- bị khử thành ion Mn^{2+} không màu :



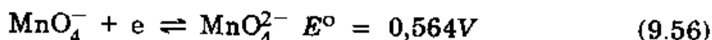
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^o = 1{,}51V \qquad (9.54)$$

Trong dung dịch axit yếu, trung tính, bazơ, sản phẩm phản ứng khử MnO_4^- là MnO_2



$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \quad E^o = 0{,}588V \qquad (9.55)$$

Trong dung dịch kiềm mạnh MnO_4^- bị khử thành manganat MnO_4^{2-} :



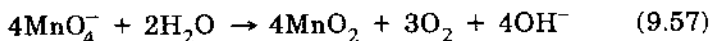
$$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \quad E^o = 0{,}564V \qquad (9.56)$$

Bởi vì trong phản ứng khử ion MnO_4^- có khả năng trao đổi với một số lớn electron ($n \leqslant 5$) nên phản ứng khử ion MnO_4^- thường diễn ra qua các giai đoạn trung gian : Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), Mn(II). Mn(III) là chất oxi hóa rất mạnh $E^o_{Mn(III)/Mn(II)} \approx 1{,}5V$), nhưng không bền. Khi có chất tạo phức (pirophotphat $H_2P_2O_7^{2-}$, florua) thì Mn(III) bền hơn.

2. Độ bền của dung dịch $KMnO_4$

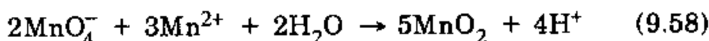
Dung dịch $KMnO_4$ tinh khiết được bảo quản cẩn thận (tránh bụi bặm, chất hữu cơ, và để ở ánh sáng khuếch tán) thì rất bền. Nồng độ các dung dịch $KMnO_4 \geqslant 0{,}02M$ thay đổi không đáng kể sau vài tháng. Các dung dịch loãng hơn phải được pha loãng từ các dung dịch đặc hơn trước khi dùng và phải kiểm tra lại độ chuẩn.

Khi có mặt MnO_2 (thường có lẫn trong $KMnO_4$) đóng vai trò xúc tác thì xảy ra sự tự phân hủy của MnO_4^-.



$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4OH^- \qquad (9.57)$$

Vì vậy sau khi pha chế phải lọc hết các vết MnO_2 có trong dung dịch $KMnO_4$ và khi bảo quản phải tránh không để dung dịch tiếp xúc với bụi bặm hoặc các chất hữu cơ có thể khử $KMnO_4$ tạo thành MnO_2. Khi có mặt ion Mn^{2+} thì pemanganat không bền do phản ứng oxi hóa Mn^{2+} bởi MnO_4^-



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+ \qquad (9.58)$$

Trong dung dịch axit phản ứng xảy ra chậm, trong dung dịch trung tính phản ứng xảy ra ngay tức khắc.

Việc đun sôi dung dịch $KMnO_4$, nhất là dung dịch axit, sẽ làm phân hủy $KMnO_4$ theo phản ứng (9.57). Thí nghiệm cho thấy khi đun dung dịch $KMnO_4$ 0,01*M* trong H_2SO_4 0,2*M* lên 100°*C* trong 1 giờ thì lượng $KMnO_4$ bị phân hủy là 0,6%, trong H_2SO_4 0,4*M* là 1,7% và trong H_2SO_4 1*M* là 58%. Điều này phải lưu ý đến khi định lượng các chất khử bằng cách chuẩn độ lượng dư $KMnO_4$ sau khi đã đun sôi dung dịch chất khử với $KMnO_4$ dư.

3. Pha chế dung dịch chuẩn $KMnO_4$

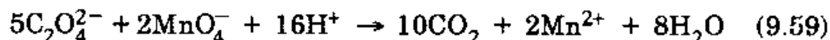
Thường người ta không pha chế dung dịch $KMnO_4$ từ lượng cân chính xác hóa chất rắn, vì ngay cả $KMnO_4$ nguyên chất cũng chứa lượng vết MnO_2 là chất xúc tác cho quá trình phân hủy MnO_4^- theo phương trình (9.57). Mặt khác, trong nước cất bao giờ cũng có các chất khử có thể khử MnO_4^- thành MnO_2. Vì vậy đơn giản hơn cả là hòa tan lượng cân $KMnO_4$ trong nước cất, đun sôi dung dịch một thời gian, làm lạnh rồi lọc hết vết MnO_2 và sau đó thiết lập độ chuẩn của dung dịch thu được. Dung dịch phải được bảo vệ trong bình thủy tinh nút nhám đã được rửa sạch hết chất béo và các vết MnO_2 nếu có. Không được để dung dịch tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng mặt trời vì khi ấy ion MnO_4^- bị phân hủy nhanh hơn.

Để pha chế dung dịch $KMnO_4$ 0,02*M* (0,1N) người ta cân 3,2*g* $KMnO_4$ tinh khiết phân tích, hòa tan trong 1 lít nước cất. Đun sôi và giữ dung dịch ở nhiệt độ hơi thấp hơn nhiệt độ sôi một ít trong khoảng 1 giờ (cũng có thể để dung dịch ở nhiệt độ phòng trong 2 - 3 ngày). Lọc dung dịch bằng chén lọc thủy tinh, chuyển nước lọc vào bình thủy tinh có nút nhám đã được rửa sạch bằng hỗn hợp sunfocromic và tráng kĩ bằng nước cất.

4. Chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$

Để xác định độ chuẩn của dung dịch $KMnO_4$ thường dùng các chất gốc : $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4 . 2H_2O$, KI, As_2O_3. Khi chuẩn độ các dung dịch không màu hoặc có màu nhạt bằng dung dịch $KMnO_4$ thì không cần dùng chỉ thị vì thuốc thử rất nhạy : 0,2*ml* $KMnO_4$ 0,002*M* trong 100*ml* nước có màu hồng nhạt rõ. *Natri oxalat* $Na_2C_2O_4$, *Axit oxalic* $H_2C_2O_4.2H_2O$.

Trong môi trường axit, axit oxalic bị $KMnO_4$ oxi hóa tạo thành CO_2 và H_2O :



$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (9.59)$$

Độ chuẩn của các dung dịch axit oxalic và natri oxalat giảm khi để lâu, nhất là khi có ánh sáng, do sự phân hủy :

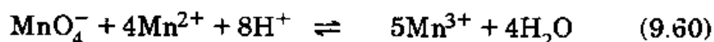


$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

Cơ chế phản ứng giữa ion MnO_4^- và ion $C_2O_4^{2-}$ là khá phức tạp. Lúc mới chuẩn độ thì những giọt pemanganat đầu tiên mất màu rất chậm. Sau khi đã có lượng nhỏ ion Mn^{2+} tạo thành thì phản ứng xảy ra rất nhanh khi đun nóng. Nếu trước khi chuẩn độ đã có mặt ion Mn^{2+} thì phản ứng chuẩn độ cũng diễn ra rất nhanh từ đầu.

Rõ ràng là ion Mn^{2+} đóng vai trò xúc tác cho phản ứng giữa ion MnO_4^- và $C_2O_4^{2-}$. Có thể mô tả cơ chế phản ứng như sau :

Mới đầu ion MnO_4^- oxi hóa ion Mn^{2+} tạo thành Mn^{3+} ở dạng phức oxalat :



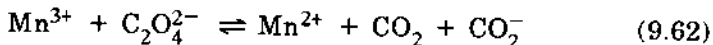
$$MnO_4^- + 4Mn^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons 5Mn^{3+} + 4H_2O \quad (9.60)$$



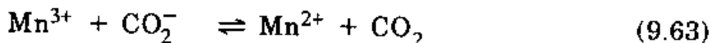
$$5Mn^{3+} + 5nC_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 5Mn(C_2O_4)_n^{(2n-3)-} \quad (9.61)$$

$n = 1, 2, 3.$

Phức tạo thành bị phân hủy chậm do sự oxi hóa ion $C_2O_4^{2-}$ bởi Mn^{3+} :



$$Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_2 + CO_2^- \quad (9.62)$$

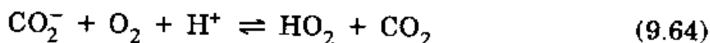


$$Mn^{3+} + CO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_2 \quad (9.63)$$

Nếu nhân (9.60) với 2 và (9.62), (9.63) với 5 rồi cộng các phương trình phản ứng thu được với nhau thì ta được phương trình (9.59), nghĩa là lượng ion Mn^{2+} tham gia phản ứng lúc đầu lại được tạo thành trở lại sau phản ứng.

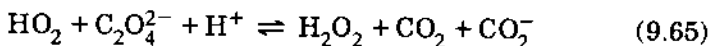
Khi tiến hành chuẩn độ cần chú ý đến một số nguồn gốc sai số sau đây :

a) Sự oxi hóa cảm ứng ion oxalat bởi không khí : gốc CO_2^- tạo thành trong (9.62) là một chất khử mạnh sẽ phản ứng nhanh với không khí :



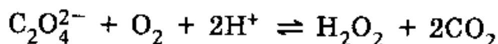
$$CO_2^- + O_2 + H^+ \rightleftharpoons HO_2 + CO_2 \quad (9.64)$$

Pehiđroxyl HO_2 không bền, có thể oxi hóa ion $C_2O_4^{2-}$:



$$HO_2 + C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 + CO_2 + CO_2^- \quad (9.65)$$

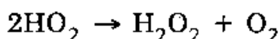
Các phản ứng (9.64) và (9.65) tạo thành một phản ứng dây chuyền gốc CO_2^- tạo thành trong (9.65) lại bị oxi hóa tiếp theo (9.64). Tổng các phương trình phản ứng (9.64), (9.65) là :



$$C_2O_4^{2-} + O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 + 2CO_2$$

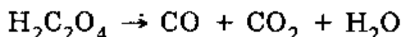
H_2O_2 cũng bị pemanganat oxi hóa và cũng tiêu thụ một số đương lượng pemanganat như oxalat. Trong quá trình chuẩn độ nó bị oxi hóa một phần (và tái tạo trở lại) và bị oxi hóa hoàn toàn ở điểm cuối chuẩn độ. Vì vậy sự tạo thành peoxit không ảnh hưởng đến kết quả chuẩn độ nếu H_2O_2 không bị phân hủy

(sự phân hủy này xẩy ra đáng kể ở nhiệt độ trên 90°C). Mặt khác, H_2O_2 có thể tạo thành do sự tự oxi hóa–khử của HO_2 :



$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

b) Dung dịch axit oxalic bị phân hủy chậm khi đun nóng



$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

nhất là khi có muối mangan (II) làm xúc tác.

c) Sự phân hủy $KMnO_4$ (cho O_2 bay ra) xẩy ra chậm khi đun nóng. Khi chuẩn độ quá nhanh và khuấy trộn không đều thì sai số này là đáng kể.

d) Sự có mặt của HCl : phản ứng giữa $KMnO_4$ và oxalat gây cảm ứng đến phản ứng giữa $KMnO_4$ và HCl. Tuy vậy, sự có mặt của ion Mn^{2+} làm giảm nhiều sai số này. Nếu chuẩn độ ở nhiệt độ trên 70°C thì HCl không gây cản trở đến phản ứng ngay cả khi không có ion Mn^{2+}.

Trước đây, để chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$ cần đun nóng dung dịch oxalat trên 80 – 90°C và chuẩn độ chậm khi lắc kĩ bằng dung dịch $KMnO_4$. Tuy vậy, để tránh sai số do sự phân hủy các dung dịch khi đun nóng, Fowler và Bright, đề nghị cho một lượng đủ lớn dung dịch $KMnO_4$ vào dung dịch chuẩn độ ở nhiệt độ thường và sau khi kết thúc phản ứng thì tiếp tục chuẩn độ chậm khi đun nóng.

5. Các phương pháp chuẩn độ bằng pemanganat

a) Chuẩn độ trực tiếp các chất khử bằng pemanganat

Có thể dùng pemanganat để chuẩn độ các chất dùng làm chất gốc đã nêu ở trên : oxalat, Fe(II), iođua, feroxianua.

Trong những điều kiện thực nghiệm thích hợp có thể dùng pemanganat để chuẩn độ chất khác. Ví dụ, trong môi trường trung tính chuẩn độ Mn(II) thành Mn(IV) ; Mn(II) thành Mn(III) khi có HCl, NH_4F hoặc pirophotphat ; chuẩn độ V(IV) thành V(V), Ce(III) thành Ce(IV) khi có pirophotphat v.v... ; chuẩn độ H_2O_2 thành O_2 ; NO_2^- thành NO_3^- v.v...

b) Định lượng chất khử qua phản ứng với Fe(III). Một số kim loại có thể bị khử đến trạng thái hóa trị thấp sau khi đi qua cột khử, nhưng sau đó không thể chuẩn độ trực tiếp dạng khử bằng pemanganat khi có không khí vì bị oxi không khí oxi hóa. Để tránh phiền phức do phải đuổi không khí khi chuẩn độ người ta cho dạng khử tác dụng với lượng Fe^{3+} dư và sau đó chuẩn độ Fe^{2+} tạo thành bằng $KMnO_4$.

Ví dụ có thể dùng cách này để chuẩn độ Cr(II) thành Cr(III) V(II) thành V(IV), Ti(III) thành Ti(IV) v.v...

c) Định lượng gián tiếp chất khử dùng pemanganat dư. Nhiều chất khử phản ứng quá chậm với pemanganat và không thể chuẩn độ trực tiếp được. Trong trường hợp này người ta cho chính xác $KMnO_4$ (lấy dư) và sau đó chuẩn độ lượng dư của nó bằng natri fomiat hoặc bằng phương pháp iot (xem trang 283). Ví dụ có thể chuẩn độ gián tiếp iođua thành iođat ; xianua thành xianat ; thioxianat thành xianat ; sunfua, sunfit, thiosunfat, hiposunfit thành sunfat v.v...

d) Định lượng gián tiếp chất oxi hóa dùng chất khử dư. Nhiều chất oxi hóa phản ứng chậm nên không thể chuẩn độ trực tiếp với chất khử. Tuy vậy, có thể cho dư dung dịch chất khử chuẩn rồi sau đó chuẩn độ lượng dư chất khử bằng dung dịch $KMnO_4$. Ví dụ, dùng Fe(II) dư để khử Cr(VI) thành Cr(III), V(V) thành V(IV), Mn(VII) thành Mn(II) ; pesunfat thành sunfat, nitrat thành oxit nitơ và sau đó chuẩn độ Fe(II) dư bằng pemanganat.

e) Định lượng gián tiếp các kim loại tạo được kết tủa oxalat. Làm kết tủa các kim loại này dưới dạng muối oxalat khó tan, sau đó lọc, rửa kết tủa, hòa tan trong axit rồi chuẩn độ axit oxalic tạo thành bằng dung dịch pemanganat. Bằng cách này có thể định lượng canxi, cađimi, kẽm, chì, coban, niken, thori, các nguyên tố đất hiếm.

6. Thực hành định lượng theo phương pháp pemanganat

6.1. Chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$ bằng axit oxalic

a) Hóa chất, dụng cụ

– Axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$

– $KMnO_4$ 0,02*M*

– H_2SO_4 1 : 8

– Eclen 250*ml*

Buret 25*ml* ; Pipet 25*ml*

Ống đong 50*ml*

b) Cách chuẩn hóa

– Pha chế dung dịch axit oxalic. Tính lượng cân axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$ sao cho khi pha trong bình định mức 250*ml* rồi chuẩn độ 25*ml* dung dịch thu được thì hết khoảng 20*ml* dung dịch $KMnO_4$ 0,02*M*. Sau đó cân chính xác lượng cân đã tính và pha chế trong bình định mức 250,00*ml*.

– Dùng pipet lấy 25,00*ml* dung dịch axit oxalic cho vào bình hình nón 250*ml*, thêm 10*ml* H_2SO_4 1 : 8. Thêm từng giọt dung dịch $KMnO_4$, chỉ cho tiếp giọt sau, khi giọt trước đã mất màu. Theo dõi khoảng cách thời gian giữa các lần thêm dung dịch pemanganat và kết luận.

– Lặp lại thí nghiệm trên nhưng đun nóng dung dịch axit oxalic lên 80 – 90°*C*, rồi chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$, thêm từng giọt khi lắc kĩ, chỉ cho tiếp giọt sau khi giọt trước đã mất màu cho tới khi xuất hiện màu hồng nhạt không mất trong 30 giây. Ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng và tính nồng độ *mol* của dung dịch $KMnO_4$.

– Dùng pipet lấy 25,00*ml* dung dịch axit oxalic vào bình hình nón 250*ml*, thêm 50*ml* H_2SO_4 1 : 8, thêm dung dịch $KMnO_4$ 0,02*M* với tốc độ 25 – 30*ml* trong 1 phút với thể tích gần thể tích cần để đạt đến điểm tương đương (cách độ 2*ml*) đã xác định được trong thí nghiệm (2) rồi lắc đều cho đến khi mất màu hoàn toàn.

Đun nóng dung dịch lên 55 – 60°*C*. Tiếp tục chuẩn độ chậm (thêm từng giọt) đến khi xuất hiện màu hồng không mất trong 30 giây.

Ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng. Tính nồng độ *mol* của dung dịch $KMnO_4$ và so sánh với kết quả thu được trong thí nghiệm (2).

6.2. Định lượng Fe bằng pemanganat

Sắt có trong tự nhiên thường tồn tại dưới dạng hợp chất Fe(III) hoặc Fe(II). Ví dụ, các quặng sắt chủ yếu thường gặp là hematit Fe_2O_3, manhetit Fe_3O_4, getit $Fe_2O_3.H_2O$, limonit $[Fe_2O_3.H_2O].xH_2O$, xiđerit $FeCO_3$ v.v... Khi chuyển vào dung dịch thì sắt ở dưới dạng Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} lẫn Fe^{3+}. Vì vậy phải khử trước Fe^{3+} thành Fe^{2+} rồi chuẩn độ bằng dung dịch pemanganat :

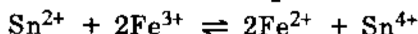


$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Phản ứng này xảy ra nhanh và hoàn toàn trong dung dịch axit sunfuric.

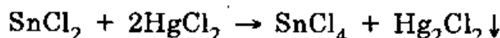
Để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} có thể dùng các kim loại hoặc hỗn hống kim loại : Zn, Cd, Al hoặc dùng $SnCl_2$.

Trong dung dịch nóng, $SnCl_2$ khử hoàn toàn Fe^{3+} thành Fe^{2+}



$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Lượng dư $SnCl_2$ được oxi hóa bằng $HgCl_2$:



$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

Lượng ít calomen Hg_2Cl_2 tạo thành, phản ứng không đáng kể với pemanganat. Tuy vậy, cần tránh dùng dư $SnCl_2$ vì lượng lớn calomen tạo thành sẽ gây sai số do tác dụng rõ rệt với pemanganat. Đặc biệt, phải tránh sự khử tiếp calomen thành thủy ngân kim loại vì Hg ở dạng phân tán phản ứng mạnh với pemanganat.

Phản ứng giữa Fe^{2+} và MnO_4^- gây cảm ứng đến phản ứng oxi hóa ion Cl^- bằng pemanganat (xem trang 268). Để tránh sai số trước khi chuẩn độ cần thêm vào dung dịch "hỗn hợp bảo vệ" Zimmermann – Reinhard gồm có $MnSO_4$, H_2SO_4 và H_3PO_4. Vai trò của $MnSO_4$ đã có nói đến (trang 26 9), H_3PO_4 tạo được phức không màu $FeHPO_4^+$ với ion Fe^{3+} làm giảm màu của Fe(III) và làm dễ dàng cho việc xác định điểm tương đương.

Tuy vậy, cần lưu ý rằng "hỗn hợp bảo vệ" cũng chỉ có tác dụng tới mức độ nhất định, vì vậy cần tránh dùng quá dư $SnCl_2$.

Thực hành định lượng sắt (II) bằng pemanganat

a) Hóa chất

- dung dịch $FeCl_3$ 2*M* trong HCl đặc.
- dung dịch $SnCl_2$: hòa tan 100*g* $SnCl_2.2H_2O$ trong 1 lít HCl 6*M*
- dung dịch $HgCl_2$ 5% trong nước.
- Hỗn hợp bảo vệ : hòa tan 70*g* $MnSO_4.4H_2O$ trong 500*ml* nước, thêm 125*ml* H_2SO_4 đặc và 125*ml* H_3PO_4 85% rồi pha loãng với nước thành 1 lít.
- Dung dịch $KMnO_4$ 0,02000*M*

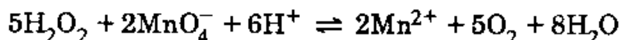
b) Quy trình định lượng

Lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch phân tích (chứa từ 0,15 – 0,25*g* Fe và 5*ml* HCl đặc). Đun nóng lên 90°*C*. Thêm từng giọt $SnCl_2$ đến mất màu vàng và sau đó lại thêm tiếp 2 giọt nữa. Làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Thêm *nhanh* 10*ml* dung dịch $HgCl_2$ và khuấy cẩn thận. Để yên dung dịch một lúc (trong khoảng từ 2 phút đến 5 phút). Ở đây phải tạo thành calomen giải lụa trắng. Nếu không có kết tủa xuất hiện, thì chứng tỏ là đã cho thiếu $SnCl_2$. Nếu tạo thành kết tủa trắng bông, hoặc màu xám đen thì chứng tỏ đã cho quá nhiều $SnCl_2$. Trong cả hai trường hợp đều phải làm lại thí nghiệm từ đầu. Thêm 50*ml* nước và 25 – 50*ml* hỗn hợp bảo vệ. Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,0200*M* với tốc độ khoảng 1*ml* trong 3 giây, gần cuối với tốc độ 1*ml* trong 15 – 30 giây. Ngừng chuẩn độ khi màu hồng nhạt xuất hiện không mất trong 15 – 30 giây.

Căn cứ vào thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng, tính lượng Fe có trong dung dịch phân tích.

6.3. Định lượng H_2O_2

Trong dung dịch axit, hiđro peoxit khử pemanganat :



$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Phản ứng xảy ra cũng có giai đoạn cảm ứng tương tự như phản ứng giữa pemanganat và oxalat. Các giọt pemanganat đầu tiên mất màu rất chậm, nhưng sau đó sự mất màu xảy ra nhanh do tác dụng xúc tác của ion Mn^{2+}. Cần tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit mạnh (H_2SO_4 15 – 20%) và nhỏ chậm thuốc thử để hạn chế tới mức tối đa sự tạo thành mangan đioxit là chất xúc tác rất mạnh cho sự phân hủy hiđro peoxit.

a) Hóa chất

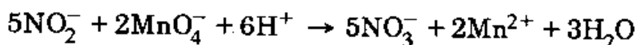
- H_2O_2 3%
- H_2SO_4 1 : 5
- $KMnO_4$ 0,02000*M*

b) Quy trình định lượng

Cân 3*g* dung dịch hiđro peoxit (H_2O_2 3%). Chuyển mẫu vào bình định mức 250*ml* và thêm nước đến vạch. Dùng pipet lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch, thêm 10*ml* H_2SO_4 1 : 5 rồi chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,02000*M* đến xuất hiện màu hồng nhạt tồn tại trong 15 – 30 giây. Tính hàm lượng % của H_2O_2 trong mẫu.

6.4. Định lượng nitrit

Nitrit NO_2^- không tác dụng với $KMnO_4$ trong dung dịch trung tính hoặc kiềm. Trong dung dịch axit, khi đun nóng nó bị oxi hóa hoàn toàn thành nitrat.



$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Nếu chuẩn độ chậm dung dịch nitrit đã được axit hóa bằng dung dịch $KMnO_4$ thì sẽ thu được kết quả thấp do axit nitrơ không bền dễ phân hủy, ngoài ra oxi không khí cũng oxi hóa nitrit thành nitrat. Do đó, nên thêm chính xác dung dịch nitrit từ buret vào dung dịch $KMnO_4$ đã được axit hóa cho tới khi mất màu dung dịch. Nhưng cần chú ý là ion NO_2^- phản ứng chậm với MnO_4^-, do đó có thể xảy ra sự phân hủy NO_2^- trước khi phản ứng với MnO_4^-. Do đó, tốt hơn cả là cho dư dung dịch $KMnO_4$ vào dung dịch nitrit và sau đó chuẩn độ lượng dư $KMnO_4$ bằng phương pháp iot hay một phương pháp thích hợp.

a) Hóa chất

- KNO_2 0,05*M*
- $KMnO_4$ 0,02000*M*
- H_2SO_4 1 : 5

b) Quy trình định lượng

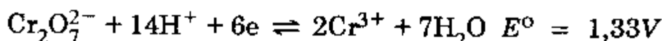
Pha chế dung dịch KNO_2 cỡ 0,05*M*. Lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch $KMnO_4$ 0,02000*M* vào bình hình nón 500*ml*. Thêm 25,00*ml* dung dịch H_2SO_4 1 : 5 và 250*ml* nước. Đun nóng lên 40°*C*. Chuẩn độ bằng dung dịch nitrit cho tới khi xuất hiện màu hồng nhạt, sau đó thêm rất chậm dung dịch NO_2^- đồng thời khuấy đều luôn tay cho đến khi dung dịch mất màu.

Tính chính xác nồng độ *mol* của dung dịch KNO_2.

II – Phương pháp đicromat

1. Nguyên tắc

Kali đicromat có tính oxi hóa trong môi trường axit



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^o = 1,33V$$

Dung dịch chuẩn đicromat rất bền. Có thể axit hóa bằng axit sunfuric, axit pecloric loãng. Có thể chuẩn độ bằng đicromat ở nhiệt độ thường khi có mặt HCl đến nồng độ 3,5*M*. Ở nồng độ HCl đặc hơn và khi đun nóng thì có clo bay ra.

Khi chuẩn độ với đicromat có thể dùng các chất chỉ thị điphenylamin, điphenylbenziđin và tốt hơn cả là natri điphenyl sunfonat.

Ứng dụng quan trọng nhất của phương pháp đicromat là chuẩn độ Fe(II). Khi cần chuẩn độ các chất oxi hóa thì người ta cho thêm lượng dư Fe(II) và sau đó chuẩn độ ngược Fe(II) dư bằng $K_2Cr_2O_7$. Để định lượng các chất khử thì cho muối Fe(III) dư và chuẩn độ Fe(II) tạo thành.

Nếu chất khử phản ứng chậm với Fe(III) thì có thể thêm dư đicromat rồi chuẩn độ ngược đicromat bằng Fe(II).

Khi dùng điphenylamin làm chỉ thị cho phép chuẩn độ Fe^{2+} bằng $Cr_2O_7^{2-}$ thì sự đổi màu xảy ra không rõ bởi vì khoảng chuyển màu nằm ngoài bước nhảy chuẩn độ (khoảng chuyển màu của điphenylamin từ 0,73 – 0,79V, điểm đầu của bước nhảy chuẩn độ ứng với sai số q = –0,1% là 0,86V). Vì vậy khi chuẩn độ phải thêm H_3PO_4 để tạo phức với Fe^{3+} và làm giảm thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}, sao cho chỉ số chuẩn độ của chất chỉ thị nằm trong bước nhảy chuẩn độ.

Ưu điểm của phương pháp đicromat là có thể điều chế chất chuẩn tinh khiết một cách dễ dàng rẻ tiền (kết tinh lại 2 lần từ nước, làm khô và sấy ở nhiệt độ 150 – 200°C), dễ bảo quản, dung dịch chuẩn bền, có thể chuẩn độ khi có HCl nồng độ không quá cao.

2. Thực hành chuẩn độ Fe(II) bằng đicromat

a) Hóa chất

- $K_2Cr_2O_7$ 0,02000*M* (hoặc $K_2Cr_2O_7$ rắn)
- $FeSO_4$ 0,08*M*
- H_2SO_4 0,5*M*
- Điphenylamin : hòa tan 1 gam chất chỉ thị trong 100*ml* H_2SO_4 đặc.
- H_3PO_4 85%
- DD $SnCl_2$ và $HgCl_2$ 5% (trang 279)

b) Quy trình định lượng

– Pha chế dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02000*M*. Tính lượng cân chính xác của $K_2Cr_2O_7$ để pha được 250*ml* dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02000*M*.

– * Dùng pipet lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch $FeSO_4$ (nồng độ cỡ 0,08*M*), thêm 200*ml* nước cất, 10*ml* H_2SO_4 0,5*M*, 6 giọt chỉ thị điphenylamin (hoặc natri điphenylamin sunfonat 0,2% trong nước). Chuẩn độ chậm bằng $K_2Cr_2O_7$ 0,02000*M* cho tới khi xuất hiện màu nâu hoặc tím lục. Quan sát sự đổi màu, ghi thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ đã dùng.

– Lặp lại thí nghiệm trên nhưng có thêm 5*ml* H_3PO_4 85%.

Quan sát sự đổi màu. So sánh với kết quả thu được trong thí nghiệm*

– Định lượng hỗn hợp Fe^{3+} và Fe^{2+}

+ Tiến hành thí nghiệm tương tự như trong mục (*) để xác định nồng độ Fe^{2+} và suy ra lượng Fe(II) trong dung dịch (*g/l*).

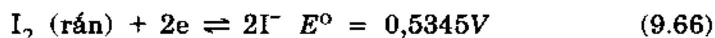
+ Xác định tổng lượng Fe.

Lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch phân tích. Khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} (xem trang 279) rồi chuẩn độ tổng lượng Fe như trong thí nghiệm (*). Tính tổng lượng Fe và suy ra lượng Fe(III) có trong dung dịch (*g/l*).

III - Phương pháp iot

1. Tính chất oxi hóa–khử của iot và phương pháp định lượng đo iot

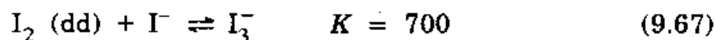
Iot là chất oxi hóa yếu và iođua là chất khử yếu.



$$I_2 \text{ (rắn)} + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad E^o = 0{,}5345V \qquad (9.66)$$

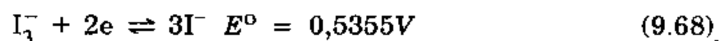
Vì vậy I_2 có thể oxi hóa được các chất khử trung bình (H_2S, H_2SO_3, Sn(II)...) và ion iođua có thể khử được các chất oxi hóa trung bình trở lên (Fe^{3+}, H_2O_2, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- v.v...).

Iot ít tan trong nước (độ tan ở 20°*C*, $S = 1{,}33.10^{-3}M$) nhưng tan dễ dàng trong KI do phản ứng tạo phức với ion iođua :



$$I_2 \text{ (dd)} + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = 700 \qquad (9.67)$$

Thế của cặp $I_3^-/3I^-$ là :



$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \quad E^o = 0{,}5355V \qquad (9.68)$$

Việc tính toán cho thấy thế của cặp $I_2(dd)/2I^-$ là 0,6197*V*. Bởi vì iot ít tan trong nước và lại dễ thăng hoa nên khi chuẩn độ iot thường dùng KI dư. Do đó, cân bằng oxi hóa–khử chủ yếu trong dung dịch là cân bằng (9.68).

Phương pháp iot được dùng để định lượng cả các chất oxi hóa và các chất khử.

Các chất khử có thể được chuẩn độ trực tiếp bằng iot hoặc cho tác dụng với iot lấy dư và sau đó chuẩn độ lượng dư iot bằng natri thiosunfat $Na_2S_2O_3$. Các chất oxi hóa được định lượng bằng cách cho tác dụng với KI dư trong môi trường axit và sau đó chuẩn độ lượng iot giải phóng ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$. Vì vậy, trong phương pháp iot, phản ứng quan trọng nhất là phản ứng giữa iot và natri thiosunfat.

2. Chất chỉ thị dùng trong chuẩn độ iot

Khi cho hồ tinh bột vào dung dịch iot loãng thì xuất hiện màu xanh đậm đặc trưng. Hồ tinh bột là chất chỉ thị rất nhạy, nó cho phép phát hiện dễ dàng iot đến nồng độ $10^{-5}M$.

Hồ tinh bột có ít nhất hai hợp chất khác nhau là amilozơ và amilopectin. Amilozơ tạo phức màu xanh đậm với ion I_3^-, còn amilopectin tạo thành màu tím nhạt. Tùy theo loại hồ tinh bột mà tỉ lệ giữa hai loại có khác nhau, vì vậy màu thu được cũng khác nhau. Chẳng hạn khoai tây chứa vào khoảng 20% amilozơ và 80% amilopectin còn tinh bột hạt chứa hầu hết là amilopectin. Vì vậy để làm chỉ thị nên dùng tinh bột khoai tây.

Độ nhạy của chỉ thị tăng lên khi có lượng nhỏ iođua ($\geq 0,001M$). Độ nhạy giảm khi tăng nhiệt độ, ở 50°C độ nhạy giảm 10 lần so với độ nhạy ở 25°C. Độ nhạy cũng giảm khi có mặt rượu etylic và metylic. Khi tỉ lệ rượu etylic vượt quá 50% thì màu xanh không xuất hiện.

Dung dịch hồ tinh bột dễ bị vi khuẩn phân hủy, vì vậy chỉ nên pha chế trước khi dùng. Dung dịch chỉ thị đã để lâu tạo với iot màu tím hoặc hơi đỏ, bị mất màu rất chậm khi tác dụng với $Na_2S_2O_3$ và điểm tương đương xuất hiện không rõ. Người ta thường thêm các chất bảo vệ như HgI_2, thimol, glixerin, fomamit.

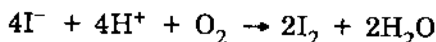
Khi chuẩn độ iot chỉ nên cho hồ tinh bột khi gần đạt đến điểm tương đương, lúc dung dịch đã chuyển sang màu vàng rơm, bởi vì phức của iot – hồ tinh bột ít tan trong nước.

Dung dịch hồ tinh bột bền được điều chế như sau : nghiền $2g$ hồ tinh bột và $10mg$ HgI_2 với một ít nước. Đổ huyền phù này vào 1 lít nước sôi. Đun sôi tiếp tục dung dịch cho đến trong suốt, làm nguội, bảo vệ trong bình có nút nhám. Khi chuẩn độ nên dùng $5ml$ hồ tinh bột cho $100ml$ dung dịch chuẩn độ.

3. Các nguồn gốc sai số khi chuẩn độ iot

Khi chuẩn độ phải chú ý tới các nguồn gốc sai số sau đây :

a) Sự oxi hóa I^- bởi oxi không khí



$$4I^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Phản ứng xẩy ra rất chậm trong môi trường trung tính, nhưng phản ứng xẩy ra nhanh khi nồng độ ion hiđro tăng và khi có ánh sáng.

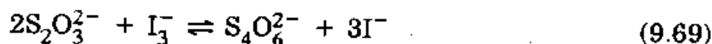
Phản ứng cũng xẩy ra nhanh khi có các ion kim loại đa hóa trị làm xúc tác (đặc biệt là đồng). Phản ứng cũng được cảm ứng bởi các phản ứng giữa iođua và chất oxi hóa. Do đó, không nên để lâu dung dịch có chứa I^- dư và axit quá thời gian cần thiết để phản ứng xẩy ra hoàn toàn. Đặc biệt là không nên để ở chỗ có ánh sáng. Khi cần để lâu thì phải đuổi hết oxi bằng một luồng khí trơ hoặc CO_2 (axit hóa dung dịch có chứa $NaHCO_3$). Các vết NO, NO_2^- cản trở phản ứng chuẩn độ vì NO_2^- cũng như các oxit nitơ tạo thành từ NO sẽ oxi hóa ion I^- thành I_2.

b) Sự mất mát iot do thăng hoa

Cần chuẩn độ khi có lượng dư KI để giảm nồng độ iot xuống thấp hơn độ tan của nó trong nước. Không được đun nóng dung dịch khi chuẩn độ và phải đề phòng sự mất iot do việc dùng khí trơ để đuổi oxi không khí.

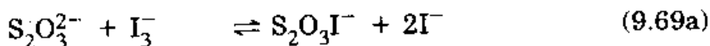
4. Phản ứng giữa iot và thiosunfat

Trong dung dịch trung tính hoặc axit yếu phản ứng giữa thiosunfat và iot (khi có iođua dư) xảy ra nhanh chóng và theo đúng quan hệ hợp thức tạo thành tetrathionat $S_4O_6^{2-}$.

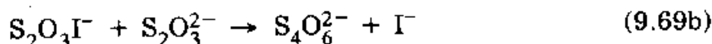


$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 3I^- \qquad (9.69)$$

Phản ứng (9.69) xảy ra qua các giai đoạn trung gian :

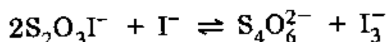


$$S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons S_2O_3I^- + 2I^- \qquad (9.69a)$$



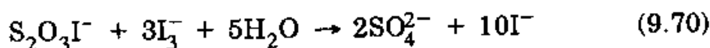
$$S_2O_3I^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^- \qquad (9.69b)$$

Chất trung gian không màu $S_2O_3I^-$ phản ứng được với ion iođua



$$2S_2O_3I^- + I^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + I_3^-$$

Khi nồng độ iođua bé (< 0,003*M*) thì có thể tạo thành một số ion SO_4^{2-} làm cho quan hệ hợp thức không còn đúng nữa.

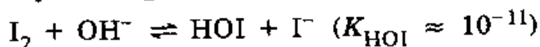


$$S_2O_3I^- + 3I_3^- + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10I^- \qquad (9.70)$$

Điều này xảy ra đáng kể lúc gần cuối chuẩn độ.

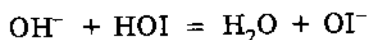
Tetrathionat có thể bị iot dư oxi hóa thành sunfat nhưng tốc độ này xảy ra không đáng kể trong điều kiện phân tích thông thường.

Có thể thu được kết quả chính xác khi chuẩn độ iot bằng thiosunfat trong các dung dịch có pH < 5. Trong dung dịch kiềm (pH > 8) iot phản ứng với ion OH^- tạo thành axit hipoiođic



$$I_2 + OH^- \rightleftharpoons HOI + I^- \ (K_{HOI} \approx 10^{-11})$$

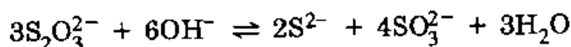
và khi có kiềm dư thì tạo thành ion hipoiođua



$$OH^- + HOI = H_2O + OI^-$$

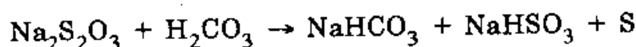
Hipoiođua oxi hóa thiosunfat một phần thành sunfat. Trong dung dịch kiềm mạnh thì sự oxi hóa xảy ra hoàn toàn tạo thành sunfat. Vì lí do trên cần axit hóa dung dịch khi chuẩn độ.

Dung dịch natri thiosunfat có độ bền cao nhất ở khu vực pH từ 9 - 10. Trong dung dịch kiềm mạnh, thiosunfat bị phân hủy, có lẽ theo phương trình :



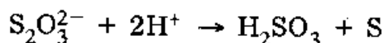
$$3S_2O_3^{2-} + 6OH^- \rightleftharpoons 2S^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3H_2O$$

Trong dung dịch nước chứa khí cacbonic, thì axit cacbonic cũng phân hủy chậm thiosunfat



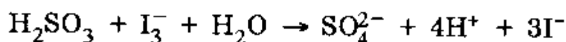
$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$$

Khi độ axit quá lớn thì thiosunfat bị phân hủy tạo thành axit sunfurơ và lưu huỳnh



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + S$$

H_2SO_3 cũng khử iot nhưng 1 *mol* H_2SO_3 khử hết 1 mol I_3^-.



$$H_2SO_3 + I_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 3I^-$$

trong khi theo (9.69) thì 1 *mol* $S_2O_3^{2-}$ chỉ khử 0,5 *mol* I_3^-.

Như vậy khi 1*mol* thiosunfat chuyển thành 1*mol* axit sunfurơ thì lại phải tiêu tốn thêm 0,5*mol* iot. Trong trường hợp phải chuẩn độ iot khi có độ axit lớn thì phải nhỏ rất chậm dung dịch chuẩn thiosunfat và phải khuấy trộn mạnh. Tất nhiên không được chuẩn độ dung dịch thiosunfat trong axit mạnh bằng iot.

Khi chuẩn độ các chất oxi hóa mạnh cần để cho phản ứng giữa chất oxi hóa và iođua xảy ra hoàn toàn rồi mới được chuẩn độ bằng dung dịch thiosunfat, nếu không, chất oxi hóa sẽ oxi hóa thiosunfat thành hỗn hợp tetrathionat, sunfat và lưu huỳnh.

5. Pha chế dung dịch chuẩn thiosunfat

Có thể tinh chế dễ dàng natri thiosunfat bằng cách làm kết tinh nhiều lần từ nước, làm khô ở không khí, nghiền thành bột và cuối cùng sấy khô trên $CaCl_2.6H_2O$. Tuy vậy, natri thiosunfat rắn khi để lâu ở không khí thì bị phân hủy một phần thành S và một chất gần giống như natri sunfit. Các dung dịch natri thiosunfat khi bảo quản sẽ thay đổi độ chuẩn. Do đó, cần phải xác định độ chuẩn sau khi pha chế, cũng như phải kiểm tra độ chuẩn trong thời gian sử dụng.

Khi pha chế dung dịch chuẩn thiosunfat phải chú ý một số điều kiện sau :

Nước dùng để pha chế phải được diệt khuẩn bằng cách đun sôi nước cất sạch rồi để nguội, bởi vì vi khuẩn có trong không khí và trong nước sẽ phân hủy thiosunfat tạo thành tetrathionat và sunfat. Hoạt động của các vi khuẩn giảm ở pH từ 9 – 10.

Vì vậy, khi pha chế nên kiềm hóa dung dịch bằng cách thêm một ít Na_2CO_3. Hoạt động vi khuẩn cũng tăng khi có chiếu sáng và khi tăng nhiệt độ. Để diệt khuẩn người ta còn cho thêm một ít lượng chất bảo vệ (Clorofom, HgI_2...). Nước không được chứa các vết ion kim loại nặng (Fe^{3+}, Cu^{2+}) vì chúng làm xúc tác cho quá trình oxi hóa thiosunfat thành sunfat bởi oxi không khí.

Để pha chế dung dịch thiosunfat 0,1*M* cần cân ~25*g* $Na_2S_2O_3.5H_2O$, rồi hòa tan trong 1 lít nước cất sạch đã được đun sôi và làm nguội. Thêm 0,1*g* Na_2CO_3. Có thể cho thêm vài giọt clorofom hoặc HgI_2 0,001% (10*mg/l*). Nên để lắng một ngày rồi mới chuẩn hóa.

Các dung dịch loãng hơn ($C < 0{,}01M$) được điều chế bằng cách pha loãng các dung dịch đặc hơn, nhưng nên nhớ rằng các dung dịch này dễ bị phân hủy hơn và do đó chỉ nên dùng trong vài tuần lễ là cùng và nhất thiết phải cho chất bảo vệ.

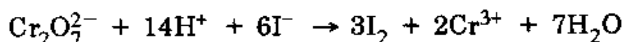
6. Thực hành định lượng theo phương pháp iot

6.1. Chuẩn hóa dung dịch thiosunfat

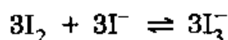
Để xác định độ chuẩn của dung dịch thiosunfat có thể dùng nhiều chất gốc khác nhau : kali iođat, kali đicromat, kali bromat, kali ferixianua, Cu, iot. Ta hãy xét một vài trường hợp chuẩn hóa thường gặp.

1. Chuẩn hóa bằng kali dicromat

$K_2Cr_2O_7$ phản ứng với iođua trong môi trường axit giải phóng ra iot.

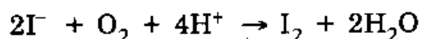


$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$



$$3I_2 + 3I^- \rightleftharpoons 3I_3^-$$

Tốc độ phản ứng tăng lên khi tăng nồng độ axit. Tuy vậy, khi độ axit tăng thì xảy ra sự oxi hóa rõ rệt iođua bởi oxi không khí



$$2I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Nồng độ ion H^+ thích hợp phải từ 0,2 – 0,4M. Phải thiết lập nồng độ KI ít nhất là 2%. Để phản ứng xảy ra hoàn toàn phải để yên hỗn hợp phản ứng trong tối ít nhất hơn 10 phút. Cần đuổi không khí trước khi tiến hành phản ứng (tạo bầu khí quyển CO_2).

a) Hóa chất

- $K_2Cr_2O_7$ rắn
- HCl 2M
- Na_2CO_3 1M
- KI 5%
- $Na_2S_2O_3$ 0,05000M
- Hồ tinh bột

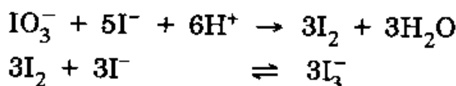
b) Cách chuẩn hóa

Cân chính xác cỡ 0,5g $K_2Cr_2O_7$, hòa tan và chuyển vào bình định mức 250,00ml. Dùng pipet lấy chính xác 25,00ml dung dịch cho vào bình hình nón 250ml. Thêm 10ml HCl 2M và 5ml Na_2CO_3 0,1M. Lắc đều trong vài phút đến hết bọt khí trong dung dịch. Thêm tiếp 20ml KI 5%. Đậy kín bình và để yên trong tối 10 phút.

Chuẩn độ hỗn hợp thu được bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đến xuất hiện màu vàng rơm. Thêm tiếp 2ml hồ tinh bột rồi chuẩn độ đến khi chuyển màu từ xanh lục sang xanh lá cây. Lặp lại thí nghiệm 3 lần rồi lấy trung bình các thể tích dung dịch chuẩn thu được và tính nồng độ mol/l của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

2. Chuẩn hóa bằng dung dịch kali iodat

Phản ứng giữa KIO_3 và KI trong môi trường axit xảy ra nhanh theo đúng quan hệ hợp thức :



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$
$$3I_2 + 3I^- \rightleftharpoons 3I_3^-$$

Chuẩn độ iot giải phóng ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$. KIO_3 được tinh chế bằng cách làm kết tinh lại từ nước và sấy ở 180^oC.

a) Hóa chất

- KIO_3 rắn
- HCl 2*M*
- Na_2CO_3 0,1*M*
- KI 5%
- $Na_2S_2O_3$ 0,1000*M*
- Hồ tinh bột

b) Cách chuẩn hóa

Cân chính xác ~ 0,8*g* KIO_3 hòa tan trong nước và chuyển vào bình định mức 250*ml*. Lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch thu được cho vào bình hình nón 250*ml*, thêm 10*ml* HCl 2*M* và 5*ml* Na_2CO_3 0,1*M*. Lắc đều trong vài phút đến hết bọt khí trong dung dịch. Thêm tiếp 20*ml* KI 5%. Đậy kín bình và để yên trong tối 10 phút. Chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đến xuất hiện màu vàng rơm, thêm 2*ml* hồ tinh bột rồi tiếp tục chuẩn độ đến mất màu xanh lục. Ghi thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã dùng. Lặp lại thí nghiệm 3 lần và lấy trung bình các thể tích dung dịch chuẩn thu được. Tính nồng độ *mol* của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

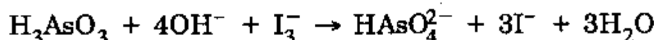
6.2. Định lượng chất khử bằng iot

Định lượng asen

Phương pháp này dựa trên việc chuẩn độ dung dịch asen (III) bằng iot, dùng hồ tinh bột làm chỉ thị.

Phản ứng phụ thuộc pH của dung dịch. Phản ứng xảy ra nhanh và hoàn toàn trong khu vực pH từ 4 – 9.

Thường tiến hành chuẩn độ trong dung dịch $NaHCO_3$



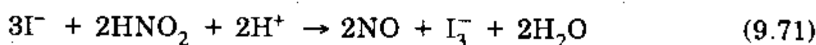
$$H_3AsO_3 + 4OH^- + I_3^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + 3I^- + 3H_2O$$

Có thể dùng Na_2HPO_4, borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$ để điều chỉnh môi trường có pH thích hợp.

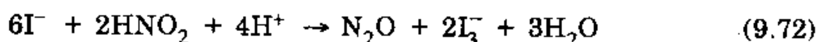
Định lượng iođua

1. Phương pháp định lượng iođua dựa trên sự oxi hóa iođua bằng một chất oxi hóa và sau đó chuẩn độ iot giải phóng ra

bằng $Na_2S_2O_3$. Chất oxi hóa thường dùng là nitrit NO_2^-. Trong môi trường axit, natri nitrit có thể oxi hóa được iođua.

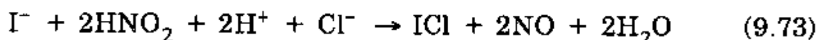


$$3I^- + 2HNO_2 + 2H^+ \rightarrow 2NO + I_3^- + 2H_2O \quad (9.71)$$



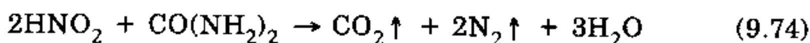
$$6I^- + 2HNO_2 + 4H^+ \rightarrow N_2O + 2I_3^- + 3H_2O \quad (9.72)$$

Trong H_2SO_4 5 - 6*M* thì phản ứng (9.71) là chủ yếu, còn trong H_2SO_4 1 - 3,75*M*, hai phản ứng (9.71) và (9.72) xẩy ra song song. Trong HCl cũng xảy ra phản ứng tương tự, nhưng khi nồng độ HCl vượt quá 5*M* thì sản phẩm phản ứng là ICl và NO.



$$I^- + 2HNO_2 + 2H^+ + Cl^- \rightarrow ICl + 2NO + 2H_2O \quad (9.73)$$

Lượng dư nitrit và oxit NO được phân hủy bằng cách cho tác dụng với ure dư.



$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 3H_2O \quad (9.74)$$

Các khí bay ra trong phản ứng (9.74) không cản trở phép định lượng.

Vì phản ứng giữa urê và nitrit xảy ra chậm hơn so với phản ứng giữa nitrit và iođua, nên có thể cho urê vào dung dịch iođua đã được axit hóa, rồi sau đó mới cho nitrit. Sau khi lắc một thời gian để cho lượng HNO_2 dư và NO phản ứng hết với urê, tiến hành chuẩn độ iot giải phóng ra khi có KI dư bằng $Na_2S_2O_3$.

2. Hóa chất

- KI 0,1 - 0,15*M*
- Urê
- $NaNO_2$ 0,5*M*
- H_2SO_4 2*M*
- KI rắn
- $Na_2S_2O_3$ 0,1000*M*

3. Quy trình định lượng

Pha chế 250*ml* dung dịch iođua 0,10 – 0,15*M*. Dùng pipet lấy 25,00*ml* dung dịch cho vào bình hình nón 250*ml*. Thêm 1*g* urê, 8*ml* $NaNO_2$ 0,5*M*, và 5*ml* H_2SO_4 2*M*. Đậy kín bình. Lắc 10 phút. Làm nguội bằng cách ngâm bình trong nước đá. Thêm 2*g* KI và lắc đều để hòa tan hết iot. Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1000*M*. Tính nồng độ của iođua trong dung dịch phân tích.

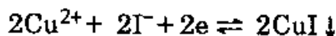
Có thể oxi hóa iođua thành iođat. Sau đó cho tác dụng iođat tạo thành với iođua dư rồi chuẩn độ iot giải phóng ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$. Chất oxi hóa thường dùng ở đây là clo, brom. Lượng dư của clo, brom được đuổi bằng cách đun sôi hoặc cho tác dụng với phenol.

6.3. Định lượng các chất oxi hóa

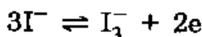
1. Định lượng đồng

Cho chất oxi hóa phản ứng với iođua dư thành iot và sau đó chuẩn độ iot bằng dung dịch chuẩn thiosunfat.

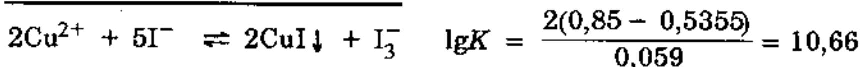
Phản ứng xảy ra giữa ion Cu^{2+} và ion I^- có kèm theo sự tạo thành kết tủa iođua đồng (I) CuI



$$2Cu^{2+} + 2I^- + 2e \rightleftharpoons 2CuI\downarrow \qquad E^o_{Cu^{2+}/CuI} = 0,85V$$



$$3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e \qquad E^o_{I_3^-/3I^-} = 0,5355\ V$$



$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI\downarrow + I_3^- \qquad \lg K = \frac{2(0,85 - 0,5355)}{0,059} = 10,66$$

Hằng số cân bằng rất lớn. Phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn. Cần chú ý đến các yếu tố có ảnh hưởng đến độ chính xác chuẩn độ :

– *Độ axit*. Độ axit ảnh hưởng lớn đến kết quả chuẩn độ. Ở pH > 4 có sự tạo phức hiđroxo của Cu^{2+} và phản ứng xảy ra chậm. Điểm cuối chuẩn độ không rõ. Màu xanh iot hồ tinh bột đã mất khi thêm dư $Na_2S_2O_3$ lại xuất hiện chậm trở lại.

Ở pH < 0,5 thì xảy ra sự oxi hóa rõ rệt ion I^- bởi oxi không khí. Nếu trong dung dịch có lẫn các ion kim loại có khả năng oxi hóa ion iođua trong môi trường axit thì phải giữ pH nghiêm ngặt hơn (ví dụ khi có antimon Sb(V), asen As(V) thì phải giữ pH ≈ 3,5).

– *Sự hấp phụ iot trên kết tủa CuI.* I_2 bị hấp phụ làm cho kết tủa CuI có màu vàng thẫm và do đó không thể xác định rõ điểm cuối chuẩn độ. Vì vậy, trước khi chuẩn độ nên thêm amoni thioxianat, tạo được kết tủa CuSCN ít tan hơn CuI, do đó khả năng hấp phụ iot vào kết tủa giảm đi.

Không được cho SCN^- vào dung dịch còn nhiều iot vì có thể xảy ra sự khử I_2 bởi SCN^-.

Có thể hạn chế sự hấp phụ bằng cách dùng rất dư KI để hòa tan kết tủa CuI, do tạo phức CuI_2^-, nhưng tốn kém vì phải cho KI khá nhiều (~ 25*g*).

– *Các chất cản trở :* Cần chú ý đến các chất tạo phức với Cu^{2+}, ví dụ HCl dư (tạo phức $CuCl_4^{2-}$), ion tatrat trong dung dịch trung tính tạo phức tatrat đồng khá bền v.v... Ngoài ra phải chú ý đến các chất có khả năng oxi hóa iođua. Fe^{3+} có mặt phải được che bằng pirophotphat hoặc amonidiflorua NH_4HF_2. Các oxit nitơ có thể có mặt khi hòa tan mẫu trong axit nitric phải được đuổi bằng ure hoặc axit sunfamic (HSO_3NH_2)

a) *Hóa chất*

- $CuSO_4$ 0,01*M*
- CH_3COOH 4*M*
- KI 6%
- KSCN 20%
- Hồ tinh bột
- $Na_2S_2O_3$, 0,02000*M*

b) *Quy trình định lượng*

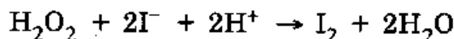
Dùng pipet lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch $CuSO_4$ 0,01*M* vào bình hình nón 250*ml*. Thêm 5*ml* axit axetic 4*M*. Thêm

25*ml* KI 6%. Chuẩn độ dung dịch thu bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ được đến xuất hiện màu vàng rơm. Thêm 2*ml* hồ tinh bột và tiếp tục chuẩn độ đến mất màu xanh. Thêm 5*ml* dung dịch KSCN 20%, lắc thật kĩ và tiếp tục chuẩn độ đến hoàn toàn mất màu xanh.

Lặp lại phép chuẩn độ 3 lần, lấy trung bình các kết quả và tính nồng độ *mol* của dung dịch $CuSO_4$.

2. Định lượng hidro peoxit

H_2O_2 phản ứng với iođua trong môi trường axit theo phương trình :



$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Phản ứng xảy ra chậm, nhưng khi có molipđat làm xúc tác thì xảy ra nhanh.

a) Hóa chất

+ H_2O_2 3%

+ H_2SO_4 2*M*

+ KI 6%

+ $(NH_4)_2MoO_4$ 3%

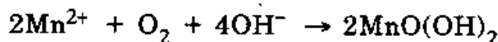
+ $Na_2S_2O_3$ 0,02000*M*

b) Quy trình định lượng

Cân 3g hiđropeoxit 3% pha loãng trong bình định mức 250*ml*. Dùng pipet lấy chính xác 25,00*ml* dung dịch vào bình hình nón 250*ml*. Thêm 10*ml* H_2SO_4 2M, 20*ml* KI 6%, 3 giọt dung dịch amoni molipđat trung tính 3%, rồi chuẩn độ hỗn hợp thu được bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ đến xuất hiện màu vàng rơm. Thêm 2*ml* hồ tinh bột làm chỉ thị và chuẩn độ tiếp cho đến mất màu xanh. Lặp lại phép chuẩn độ 3 lần. Lấy trung bình các kết quả. Tính nồng độ *mol* của H_2O_2 và % H_2O_2 trong mẫu.

3. Định lượng oxi tan trong nước (phương pháp Winkler)

a) Nguyên tắc. Cho Mn^{2+} dư phản ứng với oxi (tan trong nước) trong môi trường kiềm tạo ra kết tủa $MnO(OH)_2$.



$$2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- \rightarrow 2MnO(OH)_2$$

Hòa tan kết tủa trong axit : $MnO(OH)_2$ oxi hóa Mn^{2+} dư thành Mn^{3+}, Mn^{3+} oxi hóa I^- có mặt với lượng dư tạo ra I_3^-. Chuẩn độ I_3^- bằng $Na_2S_2O_3$



$$MnO(OH)_2 + Mn^{2+} + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{3+} + 3H_2O$$



$$2Mn^{3+} + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2Mn^{2+}$$



$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

b) Hóa chất, dụng cụ

- dung dịch $MnSO_4$: Hòa tan 480*g* $MnSO_4.4H_2O$ hoặc 400*g* $MnSO_4.2H_2O$ và pha loãng thành 1 lít.
- dung dịch KI trong kiềm : Hòa tan 400*g* NaOH và 900*g* NaI, pha loãng thành 1 lít.
- H_2SO_4 1 : 1
- hồ tinh bột
- dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,0100*M*.
- bình hình nón 250*ml*
- pipet 100,00*ml*
- pipet 1*ml* : 2 chiếc
- ống đo 10*ml*
- buret

c) *Quy trình định lượng*

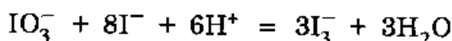
Cho nhanh 100,00*ml* nước cần phân tích vào bình hình nón 250*ml* có nút nhám.

Dùng pipet cho vào bình 1*ml* $MnSO_4$ và 1*ml* KI trong kiềm. Khi lấy dung dịch phải cho đầu mút pipet ngập trong nước để tránh phản ứng với oxi không khí. Đậy kín bình bằng nút nhám và lắc kĩ trong một phút. Để yên cho kết tủa lắng. Thêm 2*ml* H_2SO_4 1 : 1. Lại đậy kín bình và lắc cẩn thận. Kết tủa tan nhanh vì có iot giải phóng ra tương đương với hàm lượng oxi tan trong nước. Lấy chính xác một phần dung dịch (ví dụ 25,00*ml*) và chuẩn độ bằng $Na_2S_2O_3$ 0,0100*M*. Khi tính kết quả

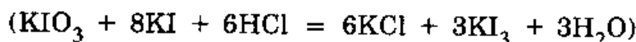
cần kể cả số *ml* thuốc thử đã thêm (4*ml*). Tính nồng độ *mg/l* oxi tan trong nước.

4. Định lượng các axit

Phản ứng giữa kali iođat và kali iođua khi có mặt axit mạnh xảy ra hoàn toàn và giải phóng iot :



$$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ = 3I_3^- + 3H_2O$$



$$(KIO_3 + 8KI + 6HCl = 6KCl + 3KI_3 + 3H_2O)$$

Số đương lượng iot giải phóng ra bằng số đương lượng axit có mặt. Chuẩn độ iot bằng thiosunfat rồi dựa vào thể tích và nồng độ dung dịch thiosunfat đã dùng để tính nồng độ axit có mặt.

a) Hóa chất

- KIO_3 rắn
- KI rắn
- hồ tinh bột
- $Na_2S_2O_3$ 0,01000*M*

b) Quy trình định lượng

Hòa tan 0,2*g* KIO_3 và 1*g* KI trong một ít nước. Nếu dung dịch tạo thành có màu vàng nhạt thì phải thêm từng giọt dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,0100*M* đến mất màu vàng. Thêm dung dịch phân tích vào hỗn hợp thu được. Lắc đều rồi chuẩn độ iot giải phóng ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đến màu vàng rơm, thêm 2*ml* dung dịch hồ tinh bột và tiếp tục chuẩn độ đến mất màu xanh.

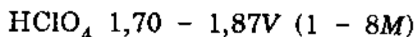
IV - Phương pháp xeri

Dùng xeri sunfat trong môi trường axit làm chất oxi hóa.

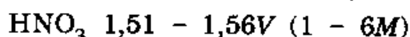


$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

Thế phụ thuộc nồng độ và loại axit. Thế thực của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} trong các dung dịch axit nồng độ 1 – 8*M* như sau :



$HClO_4$ 1,70 – 1,87*V* (1 – 8*M*)



HNO_3 1,51 – 1,56*V* (1 – 6*M*)

H_2SO_4 1,44 – 1,42V (1 – 8M)

HCl 1,28V (1M)

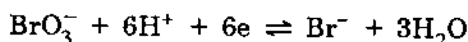
dung dịch Ce^{4+} có màu vàng, dung dịch Ce^{3+} không màu. Dung dịch sunfat Ce (IV) không bị phân hủy khi bảo quản cũng như khi đun sôi. Sự oxi hóa không kèm theo các sản phẩm trung gian. Đó là những ưu điểm của xeri (IV) sunfat.

Trong nhiều phép chuẩn độ người ta dùng phức o–phenantrolin sắt (II) làm chất chỉ thị. Trong một số phép chuẩn độ (ví dụ Fe(II)) có thể dùng chỉ thị điphenylamin sunfonat. Khi chuẩn độ các dung dịch không màu có thể không cần dùng chỉ thị.

Phương pháp xeri được dùng để định lượng trực tiếp sắt (II), hiđro peoxit, axit oxalic, asen (III), kali feroxianua, kali iođua v.v...

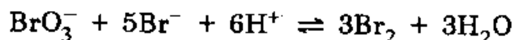
V – Phương pháp bromat

Trong môi trường axit BrO_3^- bị khử thành bromua :



$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$$

Lượng dư ít bromat oxit hóa Br^- thành brom tự do



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$$

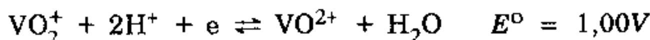
Có thể xác định điểm cuối chuẩn độ dựa vào màu vàng của brom, dựa vào sự đổi màu của các chất chỉ thị azo (metyl đỏ, metyl da cam). Các chất này có màu đỏ trong môi trường axit và khi có brom tự do thì bị phân hủy và chuyển thành màu vàng nhạt. Sự đổi màu không thuận nghịch, vì vậy, nếu không cẩn thận thì lượng dư tại chỗ của bromat có thể làm mất màu chỉ thị trước khi đạt đến điểm cuối chuẩn độ. Một số chất chỉ thị khác như bođô, chrisoiđin, naphthol xanh đen, axit inđigosunfonic, cũng được dùng.

$KBrO_3$ được dùng để chuẩn độ trực tiếp As(III), Sb(III), Tl(I), hiđrazin. Một số chất khử không tác dụng trực tiếp với BrO_3^- nhưng phản ứng hoàn toàn với brom sinh ra do tương tác $BrO_3^- + Br^-$ trong môi trường axit. Lượng dư brom được định

lượng theo phương pháp iot hoặc thêm dư asen (III) oxit rồi chuẩn độ ngược chất này bằng bromat.

VI - Phương pháp vanadat

Dùng vanadi (V) làm chất oxi hóa



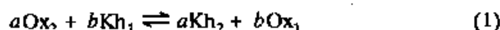
$$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O \qquad E^o = 1,00V$$

Có thể chuẩn độ Fe(II) trong các dung dịch chứa HCl đến nồng độ 4*M* hoặc H_2SO_4 đến 6*M*. Chất chỉ thị thích hợp khi chuẩn độ trong các dung dịch axit tương đối loãng có chứa H_3PO_4 là điphenylamin và các dẫn xuất của nó ; còn trong các dung dịch axit đặc là N-phenylanthranilic. Ưu điểm của vanađat so với đicromat và xeri (IV) là ít bị ảnh hưởng bởi các chất hữu cơ.

Phương pháp này được dùng để định lượng Fe(II) (Fe(III) được khử trước thành Fe(II))) axit oxalic, molipđen (V), vonfam, urani, các hợp chất của lưu huỳnh (sunfit, thiosunfat) hipophotphit, photphit v.v...

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Khi chuẩn độ chất oxi hóa Ox_2 bằng chất khử Kh_1, phản ứng xảy ra như sau :



$$aOx_2 + bKh_1 \rightleftharpoons aKh_2 + bOx_1 \qquad (1)$$

$$E^o_{Ox_2/Kh_2} = E^o_2 \; ; E^o_{Ox_1/Kh_1} = E^o_1$$

Hãy thiết lập biểu thức tính *E* và pe tại điểm tương đương (coi hệ số hoạt độ các cấu tử bằng 1, và không có quá trình phụ xảy ra).

Tính *K* của phản ứng (1).

2. Chứng minh rằng thế tại điểm tương đương khi chuẩn độ Fe^{2+} bằng MnO_4^- được tính theo hệ thức :

$$E_{td} = \frac{E_2^{o'} + 5E_1^{o'}}{6} - 0,08\text{pH (ở } 30^oC)$$

$$E_2^{o'} = E^{o'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \; ; E_1^{o'} = E^{o'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$$

3. Tính thế tại điểm tương đương trong các trường hợp chuẩn độ sau (ở 25°C)

a) Chuẩn độ Sn^{2+} bằng MnO_4^- (pH = 0 ; $E^{o'}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15\,V$; $E^{O'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51\,V$

b) Chuẩn độ VO_2^+ với Ti^{3+} (pH = 0) $E^{o'}_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1,00V$; $E^{o'}_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} = 0,400V$).

4. Tính E và pe khi đã thêm

a) 99,90*ml* MnO_4^- 0,0200*M* vào 100,00*ml* Fe^{2+} 0,1000*M* (pH = 0)

b) 100,10*ml* MnO_4^- 0,0200*M* vào 100,00*ml* Fe^{2+} 0,2000*M* (pH = 0)

($E^{o'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$), $E^{o'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,50V$)

5. Tính sai số chuẩn độ khi chuẩn độ Ti^{3+} bằng Fe^{3+} (trong H_2SO_4 1*M*) nếu chất chỉ thị oxi hóa khử được dùng $In_{Ox} + 2e \rightleftharpoons In_{kh}$ có $E'^{o}_{In} = 0,54V$.

6. Chuẩn độ 25,00*ml* $FeSO_4$ 0,0100*M* bằng $Ce(SO_4)_2$ 0,0200*M* ở pH = 0. Tính thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch sau khi đã thêm a) 12,50*ml* b) 12,48*ml*, c) 12,52*ml* dung dịch chuẩn ($E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,68V$, $E'_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V$ ở 25°C).

7. Chuẩn độ 100*ml* $FeSO_4$ 0,0300*M* bằng $K_2Cr_2O_7$ 0,0100*M* ở pH = 1. Tính thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch sau khi đã thêm a) 49,00*ml* ; b) 50,00*ml* và c) 50,50*ml* dung dịch chuẩn ($E^{o'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^{o'}_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,30V$ ở 25°C).

8. Tính sai số khi chuẩn độ $FeSO_4$ 0,0100*M* bằng $Ce(SO_4)_2$ 0,200*M* đến đổi màu chỉ thị feroin từ đỏ sang xanh rõ ($E^{o'}_{In_{Ox}/In_{Kh}} = 1,06V$)

9. Chuẩn độ 25,00*ml* VO_2^+ 0,02000*M* bằng Ti^{3+} 0,05000*M* trong HCl 1*M*.

1) Tính hằng số cân bằng của phản ứng chuẩn độ.

2) Tính thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch chuẩn độ tại điểm tương đương.

3) Tính nồng độ VO_2^+ tại điểm tương đương.

4) Tính thể tích $TiCl_3$ phải dùng sao cho thế của điện cực Pt trong dung dịch chuẩn độ bằng đúng 1,00*V*.

5) Tính sđđ của pin

Hg | Hg_2Cl_2 | KCl bão hòa || Dung dịch chuẩn độ | Pt

Dung dịch chuẩn độ = 100*ml* VO_2^+ 0,0200*M* + 32*ml* $TiCl_3$ 0,0500*M* + HCl 1*M*.

($E^{o'}_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1,000V$; $E^{o'}_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} = 0,400V$ ở 30°C)

10. Tính thế tại các điểm tương đương khi chuẩn độ 50,00*ml* VSO_4 0,1000*M* bằng $Ce(SO_4)_2$ 0,1000*M* trong H_2SO_4 1*M*. Tính sai số chuẩn độ nếu dùng p-phenylanthranylic làm chỉ thị (khoảng chuyển màu 1,08 ± 0,03*V*). Vẽ dạng đường

chuẩn độ ($E^{o'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V$; $E^{o'}_{V^{3+}/V^{2+}} = -0,255V$; $E^{o'}_{VO^{2+}/V^{3+}} = 0,36V$; $E^{o'}_{VO_2^{+}/VO^{2+}} = 1,00V$ ở 30°C).

11. Tính số gam $H_2C_2O_4.2H_2O$ phải dùng để khi hòa tan vào nước rồi chuẩn độ bằng $KMnO_4$ thì hết 15,00 *ml* $KMnO_4$ 0,00200*M*.

12. Chuẩn độ 20,00 *ml* dung dịch $H_2C_2O_4$ hết 22,00 *ml* NaOH 0,04500*M*. Chuẩn độ 25,00 *ml* $H_2C_2O_4$ trên hết 25,00 *ml* $KMnO_4$ (trong H_2SO_4 1*M*). Tính nồng độ *mol* của dung dịch $KMnO_4$.

13. Hòa tan 0,2940 *gam* $K_2Cr_2O_7$ trong nước và chuyển vào bình định mức 200,00 *ml*. Thêm nước đến vạch. Lấy 25,00 *ml* dung dịch thu được, axit hóa bằng H_2SO_4, thêm KI dư. Chuẩn độ I_2 giải phóng ra hết 10,00 *ml* $Na_2S_2O_3$.

Tính nồng độ *mol* và độ chuẩn của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

14. Kể một số chất oxi hóa có thể định lượng bằng phương pháp iot. Nêu nguyên tắc định lượng.

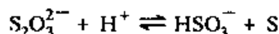
15. Kể một vài chất khử có thể định lượng bằng phương pháp iot. Nêu nguyên tắc định lượng.

16. Khi chuẩn độ dung dịch iot dùng hồ tinh bột làm chỉ thị, tại sao lại phải thêm dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ đến màu vàng rơm rồi mới cho chất chỉ thị và chuẩn độ tiếp ?

17. Thêm 20,00 *ml* HCl vào hỗn hợp KIO_3 và KI (dư). Chuẩn độ hỗn hợp thu được hết 18,25 *ml* $Na_2S_2O_3$ 0,0200*M*. Tính pH của dung dịch HCl.

18. Hòa tan 0,4700 *gam* một hợp kim đồng trong axit rồi pha loãng với nước thành 200,00 *ml*. Axit hóa 30,00 *ml* dung dịch này bằng H_2SO_4, thêm KI dư. Chuẩn độ iot giải phóng ra hết 7,00 *ml* $Na_2S_2O_3$ 0,1000 *M*. Tính thành phần % của Cu trong hợp kim.

19. Tính số *ml* I_3^- 0,0500*M* đã phản ứng hết với 50,00 *ml* $Na_2S_2O_3$ 0,03500 *M*, biết rằng có 1% $Na_2S_2O_3$ đã bị phân hủy theo phản ứng :



$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tinh Dung, Hóa học phân tích, phần 1. Lí thuyết cơ sở (cân bằng ion), NXBGD, Hà Nội, 1981.
2. Nguyễn Tinh Dung, Hóa học phân tích, Cân bằng ion trong dung dịch, NXBGD, Hà Nội, 2000 ; tái bản 2001.
3. Nguyễn Tinh Dung, Bài tập hóa học phân tích, NXBGD, Hà Nội, 1982
4. H. A. Laitinen, Phân tích hóa học, NXB KHKT, Hà Nội, 1975 (tập I), 1976 (tập II).
5. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, F.J. Meehan, Stanley Bruckenstein, Quantitative chemical analysis, the Macmillan company, N.Y. 1969.
6. K.A. Day, Jr ; A.L. Underwood, Quantitative analysis, Prentice Hall of India Private Limited, New Delhi, 1988.
7. John H. Kennedy, Analytical chemistry, Principles Saunders College Publishing, New York, 1990.
8. J.N. Butler, Ionic Equilibrium, Reading, Massachusetts, 1964.
9. Robert de Levie, Principles of quantitative chemical analysis, Mc Graw - Hill Companies, Inc., New York, 1997

MỤC LỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung :
Phó Tổng Giám đốc kiêm Giám đốc NXBGD tại TP. Hà Nội NGUYỄN XUÂN HOÀ

Biên tập :
PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

Biên tập tái bản :
VŨ THỊ XUYẾN

Biên tập kĩ thuật :
ĐOÀN HỒNG

Trình bày bìa :
ĐOÀN HỒNG

Sửa bản in :
PHƯƠNG LIÊN

Chế bản:
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC tại Hà Nội)

HOÁ HỌC PHÂN TÍCH - PHẦN III

CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HOÁ HỌC

In 1.500 bản, khổ 14,3 x 20,3 cm, tại Công ty In - Thương mại TTXVN.

Số xuất bản: 567-2006/CXB/20-1194/GD.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 10 năm 2006.



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
25 HÀN THUYÊN – HÀ NỘI
Website : www.hevobco.com.vn





Giá : 16.400 đ